



# Le gisement de niobium de Lueshe (Nord Est du Zaïre). Evolution géochimique et minéralogique d'un complexe carbonatitique en contextes hydrothermal et supergène

Mohamed Nasraoui

## ► To cite this version:

Mohamed Nasraoui. Le gisement de niobium de Lueshe (Nord Est du Zaïre). Evolution géochimique et minéralogique d'un complexe carbonatitique en contextes hydrothermal et supergène. Sciences de la Terre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 1996. Français. NNT : . tel-01044772

**HAL Id: tel-01044772**

**<https://theses.hal.science/tel-01044772>**

Submitted on 24 Jul 2014

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**ECOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DES MINES  
DE PARIS**



**ECOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DES MINES  
DE SAINT ETIENNE**

**THESE**

présentée par

**Mohamed NASRAOUI**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS**

**ET**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT ETIENNE**

**(Spécialité: Géologie et Recherche Minière)**

**LE GISEMENT DE NIOBIUM DE LUESHE (Nord Est du Zaïre):  
EVOLUTIONS GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE D'UN  
COMPLEXE CARBONATITIQUE EN CONTEXTES  
HYDROTHERMAL ET SUPERGENE**

Soutenue publiquement, le 20 Décembre 1996, devant le jury composé de:

Monsieur

**Bernard GUY**

Président

Messieurs:

**Norbert CLAUER**

Rapporteur

**C.Terry WILLIAMS**

Rapporteur

**Philippe FREYSSINET**

Examineur

**François SOUBIES**

Examineur

**Essaid BILAL**

Examineur



NASRAOUI. M.

30A (317)

30A (317)  
Le gisement de Niobium de  
Lueshe (Nord Est. du Zaïre):  
Évolutions Geochimique et  
minéralogique d'un complexe  
carbonaté en contextes  
hydrothermal et Supergène.

[illegible]

**ECOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DES MINES  
DE PARIS**



**ECOLE NATIONALE  
SUPERIEURE DES MINES  
DE SAINT ETIENNE**

**THESE**

présentée par

**Mohamed NASRAOUI**

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE PARIS**

**ET**

**DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE  
DES MINES DE SAINT ETIENNE**

**(Spécialité: Géologie et Recherche Minière)**

**LE GISEMENT DE NIOBIUM DE LUESHE (Nord Est du Zaïre):  
EVOLUTIONS GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE D'UN  
COMPLEXE CARBONATITIQUE EN CONTEXTES  
HYDROTHERMAL ET SUPERGENE**

Soutenue publiquement, le 20 Décembre 1996, devant le jury composé de:

Monsieur

**Bernard GUY**

**Président**

Messieurs:

**Norbert CLAUER**

**Rapporteur**

**C.Terry WILLIAMS**

**Rapporteur**

**Philippe FREYSSINET**

**Examineur**

**François SOUBIES**

**Examineur**

**Essaid BILAL**

**Examineur**





# ***REMERCIEMENTS***



## Remerciements

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet européen Brite-EuRam intitulé "*Applied Mineralogy of pyrochlore and related Minerals in the Weathering zones of the Niobium Deposits of the Lueshe and the Bingo Carbonatites, Zaïre*" et qui a impliqué quatre équipes de recherche: (GfE) Gesellschaft für Elektrometallurgie de Nürnberg (Allemagne), (BM) British Musuem (Natural History Museum) de Londres (Angleterre), (UCL) l'Université Catholique de Louvain (Belgique) et (EMSE) l'Ecole des Mines de Saint Etienne (France). J'ai tiré un grand profit de rencontres avec nos divers partenaires, individuellement ou dans le cadre collectif de réunions bisannuelles de suivi et de réalisation de rapports pour la commission européenne. Qu' Albers K.-H, Alegria B., Meixner K.-T., Schuermann B., Rita Breyll. (GFE), Wall F., Williams C.T., Woolley A.R. (BM), Phillipo S., Naud J., Verkaeren J., Sonnet P. et Anne Catherine. (UCL), et tous ceux qui ont participé à ce contrat sachent que j'ai la plus vive conscience d'avoir été constamment soutenus par eux tout le long de la réalisation de cette thèse.

Ces travaux de recherche ont mobilisé plusieurs personnes de département de Géochimie de l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Les unes ont été impliquées, d'une manière plus traditionnelle ; d'autres ont participé à un processus beaucoup plus lourd de réflexion et de discussion constantes. A ce dernier titre je voudrais remercier Essaid Bilal, qui malgré ses nombreuses occupations d'enseignement et de recherche a toujours été disponible et m'a apporté sans faille aide scientifique et conseils. Au-delà du cadre scientifique, il m'a témoigné de manière constante confiance et amitié. Je le remercie également d'avoir accepté de lire et de juger ce travail.

Je remercie Bernard Guy d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse et de m'avoir accueillie dans le laboratoire de Géochimie à l'Ecole des Mines. J'y ai trouvé des moyens (informatiques, analytiques) qui ont répondu largement à mes besoins tout le long de mon travail de recherche.

Je remercie sans exception tous les membres du département de Géochimie: A. Sedqui, J.J. Gruffat, Y. Baud, C. David, H.Jaquemin, M.T. Cherblanc, C. Bigouroux, H.Nalini, B.Hilal, A. Touil, J.L Bouchardon, D. Garcia et J. Moutte. Certaines personnes se sont particulièrement distinguées par leur gentillesse.

D'autres personnes de l'Ecole des Mines de saint Etienne m'ont apporté leur confiance et une aide déterminante: parmi elles Mme Raymonde Gibert qui m'a généreusement initié à l'analyse Infrarouge et l'analyse thermique, Paul Jouffrey, avec sa bonne humeur à toute épreuve et ses qualités humaines, a rendu agréable les incalculables heures que j'ai passé au microscope électronique à balayage.

Les travaux relatifs aux comportements de Terres rares ont été conduit au centre de géochimie de la surface à Strasbourg (CGS). C'est peu de dire que bien des forces vives du CGS ont été mobilisées par cette étude, et je dois d'abord mentionner mon énorme dette à l'égard de Monsieur Norbert Clauer. Il a accordé de l'intérêt à mon travail, son dynamisme, sa façon rigoureuse d'aborder les problèmes géologique m'ont apporté stimulation intellectuelle et encouragement. C'était un plaisir de travailler avec lui. J'ai appris une méthodologie nouvelle, j'ai forgé et testé mes idées sur le comportement de terres rares au cours de mes nombreux séjours sous le toit hospitalier du CGS. Je le remercie également d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse. Je n'oublierai pas d'évoquer le CGS en bloc, pour les ressources

matérielles et intellectuelles qu'il n'a cessé de m'apporter. Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé à concrétiser ce travail, et plus particulièrement T. Toulkeridis pour son aide pratique et ses remarques éclairées.

Je remercie particulièrement Monsieur Terry Williams d'avoir accepté de juger ce travail. Il m'a chaleureusement accueilli à plusieurs reprises à Londres. Ce fût un privilège de travailler avec lui et son excellente équipe au département de minéralogie du British Museum.

Les travaux relatifs à la cathodoluminescence (CL) ont été menés conjointement à l'Université de Paris VI et au centre de recherche sur la géologie des matières premières minérales et énergétiques (CREGU) à Nancy. A plusieurs reprises, pour pouvoir conduire des observations, et des acquisitions de spectres (CL) j'ai fait appel au service de microscopie électronique de Paris VI: je remercie très chaleureusement monsieur Philippe Blanc d'avoir mis à ma disposition tout le matériel nécessaire et m'a fait bénéficier généreusement de son irréprochable expérience dans les méthodes spectroscopiques. Monsieur Maurice Pagel m'a reçu plusieurs fois au CREGU à Nancy. Sans son aide, ses conseils et sa disponibilité je n'aurais pas pu progresser dans l'interprétation des spectres (CL), et c'est avec un grand plaisir que je le remercie.

Philippe Freyssinet et François Soubiès ont accepté de juger ce travail. Je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie M.C. Forette de l'Ecole des Mines de Fontainebleau et tous les responsables du service analytique de l'Université de Paris VI pour leur assistance lors des analyses à la microsonde.

Enfin, ces remerciements seraient très injustes et lacunaires s'ils ne s'adressaient pas aussi à ma famille sans laquelle ces longues études n'auraient jamais pu être suivies. La dernière année ayant été particulièrement difficile, le soutien moral de ma famille fut déterminant. Merci à ma soeur Fouzia, enseignante de talent et experte en état d'âme de thésards. Merci à Nazmi, à Geneviève, à Sedqui, à Abdel fatah amis fidèles dans les grandes joies comme dans les grands chagrins. Je pense tout particulièrement à Marie.

Enfin, ce travail a bénéficié d'un double soutien financier: (1) de la CEE dans le cadre du contrat MA2M-CT90-0038 et (2) de l'Ecole des mines de Saint Etienne (bourse de recherche).

*Cette thèse est dédiée à la mémoire de mon père.*

*Il est de curieux tireurs qui manquent la cible, sans doute, mais n'en quittent pas moins la place avec la secrète fierté d'avoir, quoi qu'il en soit, fait voler leur balle très loin (plus loin que la cible, il est vrai), ou bien d'avoir touché, sinon le but, du moins quelque autre chose. Et il est des penseurs pareils.*

*Nietzsche, Humain trop humain.*



# ***RESUME***



## RESUME

Le complexe plutonique ( $516 \text{ Ma} \pm 26$ ) alcalin de Lueshe (NE Zaïre) est composé d'un corps syénitique bordé de carbonatites (sövite et béforsites). Des inclusions de composition minéralogique proche des syénitiques (nodules centimétriques à métrique) sont sporadiquement distribuées dans la sövite. Les nodules correspondraient à des fragments de composition syénitique incorporés et partiellement assimilés par le magma carbonatitique lors de sa mise en place. Leur composition chimique est intermédiaire entre celle des syénites et celle des carbonatites, alors que leur rapport Ta/Nb est proche de celui des carbonatites.

Les études pétrographiques, minéralogiques et géochimiques montrent que le magma syénitique et le magma carbonatitique ne sont pas cogénétiques.

La composition géochimique des carbonatites est pluri-modale. Trois grands types ont été distingués.

A Lueshe, le système magmatique aurait fonctionné en mode polyphasé, véhiculant des magmas formés à des profondeurs différentes. Le magma carbonatitique riche en Mg serait généré à des profondeurs plus élevées ( $>20 \text{ Kb}$ ) que celles nécessaires à la formation du magma riche en Ca.

Dans les différents faciès du complexe de Lueshe, les pyrochlores sont parmi les premières phases magmatiques à cristalliser. Leurs compositions chimiques montrent un accroissement du rapport Ta/Nb selon la séquence: pyroxénite  $\rightarrow$  sövite  $\rightarrow$  nodule  $\rightarrow$  syénite, rappelant en cela l'évolution de ce rapport observée pour les compositions de roches totales.

Les apatites des différents faciès de Lueshe montrent des couleurs (CL) variables. Dans le cas des apatites de sövite, il a été possible de caractériser par imagerie (CL) des zonations magmatiques répétitives. Les principaux excitateurs CL sont:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Sm}^{3+}$ .

Après son intrusion dans les terrains métamorphiques, le complexe de Lueshe a été le siège d'une altération hydrothermale:

- Dans les sövites, les microveines hydrothermales contiennent un assemblage d'ancylite-(Ce), de strontianite, de célestite, de barytine et de fayalite.

- Dans les nodules, les microveines renferment de la parisite-(Ce), de la synchysite-(Ce), et de la barytine.

Les différences de paragenèses hydrothermales dans les microveines des sövites et leurs nodules apparaissent être contrôlées par  $\text{aCa}^{2+}$ ,  $\text{aCO}_3^{2-}$  et le pH du fluide.

- Dans les béforsites hydrothermalisées, aucun carbonate de TR n'a été observé. La paragenèse hydrothermale est formée par la monazite-(Ce), la dolomite, la forstérite et le quartz.

Les paragenèses hydrothermales seraient compatibles avec un modèle dans lequel le ou les fluides hydrothermaux réagissent avec des roches différentes (sövite, nodule, béforsites) produisant dans chaque cas des quantités variables de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{2-}$ . Le transport des TR dépendrait de la nature du complexant, il serait carbonaté du type  $\text{TR}(\text{CO}_3)_2^-$  dans le cas de l'altération des sövites et des nodules et phosphaté du type  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  dans le cas de l'altération des béforsites. Ces fluides auraient un pH légèrement acide à basique.

Après l'altération hydrothermale du complexe carbonatitique et les transformations métasomatiques (fénitisation) de la série encaissante, une intense altération météorique a conduit à la formation d'une épaisse couverture latéritique exploitée pour le pyrochlore (Nb). L'analyse des principaux mécanismes intervenant dans la différenciation de la latérite de Lueshe montre les possibilités générales de filiation aussi bien minérale que géochimique, à l'intérieur de chacun des faciès et entre l'ensemble des faciès. La différenciation de la latérite de Lueshe s'est réalisée principalement aux dépens de la sövite par des évolutions fondamentalement verticales des produits d'altérations.

Les successions ordonnées de faciès du bas vers le haut du profil (faciès apatitiques  $\rightarrow$  faciès crandallitiques) résultent ainsi de l'enchaînement de diverses transformations en place. Elles constituent des séries évolutives minérales et géochimiques à différenciation croissante vers le sommet du profil. Le passage d'un faciès à un autre est généré par les altérabilités différentielles des phases primaires.

L'évolution générale de cette latérisation est contrôlée par deux mécanismes géochimiques principaux, d'accumulation et de soustraction de matière qui sont à l'origine des principales paragenèses minérales. Ces deux mécanismes distincts et opposés interviennent de manière sensiblement synchrone entre deux horizons latéritiques par le biais de transfert de matière comme le montre le bilan isoniobium.

Le premier mécanisme dissout les carbonates et garantit le taux initial d'enrichissement relatif des phases résiduelles telles que le pyrochlore et l'apatite. Par la suite, dans les stades latéritiques évolués l'apatite est dissoute, et elle est relayée par une série de minéraux phosphatés (millisite  $\rightarrow$  crandallite  $\rightarrow$  wavellite et variscite). Les principaux constituants secondaires sont représentés par la crandallite, la goethite et des minéraux du groupe de la kaolinite.

La nature des minéraux secondaires dans le profil latéritique, en particulier ceux porteurs de TR, dépend étroitement des minéraux dans les roches fraîches. Les minéraux hydrothermaux riches en TR du fait de leur faible quantité ne jouent qu'un rôle négligeable dans le contrôle du stock pré-latéritique de TR. Les principaux produits d'altération porteurs de TR sont la crandallite, le rhabdophane comme phases secondaires et plus rarement la monazite comme phase primaire relictuelle. Durant l'altération supergène, la monazite, au même titre que l'apatite et le pyrochlore, se rééquilibrent avec le fluide supergène et montrent un rapport  $(La/Y)_{ch}$  comparable à celui des autres phases néoformées. Les expériences d'attaques acides séquentielles menées sur les différents types de minerais ont montré qu'une partie de TR a été adsorbée par des hydroxydes de fer et par la wavellite.

D'un point de vue minéralogique, la présente étude a mis en relief la grande vulnérabilité du pyrochlore vis à vis des conditions physico-chimiques du milieu, vulnérabilité qui se manifeste d'abord lors de l'altération hydrothermale par des franges réactionnelles (riches en Sr et TR), ensuite lors de l'altération supergène par des variations significatives de compositions chimiques. Le pyrochlore s'accumule de manière relative tout le long de la différenciation latéritique. Toutefois, il est affecté par des changements géochimiques successifs qui l'amène à des états à site A déficitaire mais sans changement d'état minéralogique. Les différentes compositions chimiques du pyrochlore dans les roches hydrothermalisées et dans les faciès latéritiques (kalipyrochlore, strontiopyrochlore, bariopyrochlore, calciopyrochlore) représentent des mémoires géochimiques des compositions des fluides, y compris les anomalies en Ce (ceriopyrochlore). A ces variations géochimiques supergènes qui sont détectés par analyse à la microsonde, il faut ajouter les phénomènes d'hydratation bien visualisés en spectroscopie infrarouge. L'étude de l'évolution thermique par couplage IRTF-analyse thermique des pyrochlores montre deux comportements contrastés entre le pyrochlore altéré et le pyrochlore frais. Ce dernier affiche une grande stabilité structurale tout le long du programme thermique, alors que le pyrochlore altéré s'avère moins stable et subit un changement d'état minéralogique qui se traduit dans la courbe DTA par un pic exothermique. L'analyse simultanée par IR des émanations de gaz indique que ce changement minéralogique est étroitement corrélé à la fin de la phase de déshydratation du pyrochlore.

# ***ABSTRACT***



## ABSTRACT

The plutonic complex ( $516 \pm \text{My}$ ) of Lueshe (NE Zaïre) is composed of syenitic bodies rimmed by carbonatites (sövite and beforites). Inclusions of syenitic mineralogy (nodules: centimetric to metric) are sporadically distributed in the sövite. The "nodules" would correspond to fragments of incorporated syenite and partly assimilated by the carbonatite magma during its setting. Their chemical composition is intermediate between the composition of the syenites and the composition of the carbonatites; whereas, their Nb/Ta ratio is close to that of the carbonatites.

Petrographical, mineralogical and geochemical studies show that the syenitic and carbonatitic magmas are not cogenetic.

The geochemical composition of carbonatite rocks is multimodal. Three main types have been distinguished.

In Lueshe, the magmatic system would have worked out in a multiphase mode, carrying magmas created in different depths. The Mg-rich carbonatite magma would be generated in deeper depths ( $>20\text{Kb}$ ) than would be necessary for the creation of Ca-rich magma.

In the different facies of the Lueshe complex, the pyrochlores are among the first magmatic phases to crystallise. Their chemical composition shows an increase in the Nb/Ta ratio according to the following succession: pyroxénite  $\rightarrow$  sövite  $\rightarrow$  nodule  $\rightarrow$  syenite, as the evolution of this ratio in whole rocks proceeds.

The apatites from the different Lueshe facies show variable cathodoluminescence (CL) colour. In the case of the apatites of the sövites, repetitive magmatic zoning was characterised by CL imaging. The main CL excitors are:  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ .

After its intrusion in the metamorphic rocks, the Lueshe complex was the subject of a hydrothermal alteration:

- in the sövites, the hydrothermal micoveines contain an assembly of ancylite-(Ce), strontianite, celestite, baryte and fayalite.

- in the nodules, parisite-(Ce), synchysite-(Ce), and baryte are present.

The different hydrothermal paragenesis of the sövites and the nodules seem to be controlled by  $\text{aCa}^{2+}$ ,  $\text{aCO}_3^{2-}$  and the pH of the fluid.

- in the hydrothermalised beforites, no REE carbonate mineral was observed. the hydrothermal paragenesis is composed of monazite-(Ce), dolomite, forsterite and quartz.

The hydrothermal paragenesis would be compatible with a model into which the hydrothermal fluid or fluids would react with different rocks (sövite, nodule and beforites) creating in every single case a variable quantity of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{2-}$ . The transport of REE would be dependant on the nature of the complexes. It would be a carbonate complex  $\text{REE}(\text{CO}_3)_2$  in the case of the sövite and the nodule alteration. But, it would be a phosphate complex  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  in the case of beforite alteration. The fluids would have a slightly acidic to basic pH.

After the hydrothermal alteration of the carbonatic complex and the metasomatic fenetisation of the host rocks, a very high meteoric alteration led to the creation of a thick lateritic cover. This laterite is exploited for the pyrochlore (Nb). The analysis of the main mechanisms responsible for the differences of the Lueshe laterite shows the general possibilities of mineral as well as geochemical filiation; inside every single facies and between every facies. The differences of the Lueshe laterite mainly occurred at the expense of the sövite by a vertical evolution of the alterations' products.

The ordered successions of the facies from the bottom to the top of the profile (apatitic to the crandallitic facies) are thus the result of in situ transformation. The passage from one facies to the other is generated by the different alterabilities of the primary phases.

The global evolution of this alteration process is controlled by two main mechanisms of accumulation and subtraction of material as shown by the isoniobium mass balance results. The dissolution of carbonated minerals controlled the initial rate of relative enrichment of the residual phases such as pyrochlore and apatite. Then in the advanced lateritic levels, the apatite is dissolved and is relayed by a succession of phosphate minerals (millisite  $\rightarrow$  crandallite  $\rightarrow$  wavellite and variscite). The main supergene phases are represented by the crandallite, the goethite, iron oxides, and minerals of the kaolinite group.

The nature of the REE secondary minerals in the lateritic profile depends on the REE minerals of the fresh rocks. The hydrothermal REE minerals due to their low quantity play a negligible role in the control of the REE stock. The main carriers of REE are crandallite, rhabdophane as secondary phases and more rarely monazite as a residual phase. The sequential acid-leaching experiments led to different ore types which showed that a part of REE had been adsorbed by iron oxides and by the wavellite.



From a mineralogical point of view, the present study has revealed the great vulnerability of pyrochlore. This vulnerability is firstly shown during the hydrothermal alteration by reactional rims (Sr and REE rich), secondly it was showed that during the supergene alteration, there were significant variations of the chemical pyrochlore compositions. The pyrochlore is relatively accumulated all along the lateritic differentiation. Nevertheless, it is affected by successive geochemical changes which lead it to states of A-site cation deficiency, but without any change in the mineralogical state.

The different chemical compositions of the pyrochlore in the hydrothermalised rocks and in the lateritic facies (kalipyrochlore, strontipyrochlore, bariopyrochlore and calciopyrochlore) represent geochemical memories of the composition of the fluids; even the Ce anomalies (ceriopyrochlore). The hydration phenomena clearly visualised in infrared spectroscopy have to be added to the geochemical variations (detected by microprobe analysis) linked to the supergene pyrochlore alteration. The study of thermal evolution (by coupling IRFT-thermal analysis) of the pyrochlores shows two contrasted behaviours between the altered pyrochlore and the fresh pyrochlore. The latter shows a high structural stability all along the thermal programme; whereas, the altered pyrochlore tends to be less stable and undergoes a mineralogical change which is translated into an exothermic pick in the DTA curve. The simultaneous IR analysis of the gas emanations states that this mineralogical change is strictly correlated to the end of the dehydration of the pyrochlore.

***LISTE***

***DES***

***FIGURES***



## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I: CADRE GEOLOGIQUE

*Figure I-1: Localisation géographique de la zone étudiée.*

*Figure I-2: Localisation des complexes alcalins anorogéniques de l'Est du Zaïre, du Rwanda et du Burundi.*

*Figure I-3: Carte géotectonique simplifiée du Nord du Zaïre, d'après Maravic (1989).*

*Figure I-4: Schéma structural simplifié de la région de Lueshe, d'après Maravic (1983).*

*Figure I-5: Carte géologique simplifiée du complexe plutonique à cancrinite-syérite/carbonatite de Lueshe.*

*Figure I-6: Profil synthétique de la latérite de Lueshe.*

### CHAPITRE III: GÉOCHIMIE ET MINÉRALOGIE DES ROCHES FRAÎCHES

*Figure III-1A: Aspect macroscopique de la sövite.*

*Figure III-1B: Aspect macroscopique de la béforsite.*

*Figure III-1C: Aspect macroscopique de la syénite à structure non orientée.*

*Figure III-1D: Aspect macroscopique de la syénite à structure orientée.*

*Figure III-2: Diagramme triangulaire  $\text{CaO-MgO-Fe}_2\text{O}_3+\text{MnO}$  des compositions chimiques des différents types de carbonatite. Symboles :SOV = sövite, BEF = béforsite, BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA = Ca-béforsite, MGBEF = béforsite à magnésite, CARMG = carbonatite à magnésite.*

*Figure III-3A: Veine bifurquée à remplissage essentiellement calcitique dans un cristal d'ankérite (béforsite à ankérite). Lumière polarisée (LP), agrandissement X 3.2.*

*Figure III-3B: Relique d'ankérite dans une veine à calcite (béforsite à ankérite). LP, X 3.2.*

*Figure III-3C: Amphibole fortement altérée dans une béforsite. LP, X 3.2.*

*Figure III-3D: Cristaux automorphes de pyrochlore interpénétrés par des microveines et des plages de calcite. LP, X 3.2.*

*Figure III-4A: Inclusions de cristaux sub-sphérique de dolomite primaire dans un large cristal de magnésite (carbonatite à magnésite). LP, X10.*

*Figure III-4B: Inclusions de cristaux sub-sphérique de magnésite dans un cristal de dolomite primaire de magnésite (carbonatite à magnésite). LP, X10.*

*Figure III-4C: Veine hydrothermale à remplissage de dolomite secondaire dans une lentille apatitique (carbonatite à magnésite) LP, X3.2.*

*Figure III-4D: Lentille apatitique dans une carbonatite à magnésite. LP, X3.2.*

*Figure III-5A: Relique d'apatite dans une veine hydrothermale à dolomite secondaire (carbonatite à magnésite). LP, X10.*

*Figure III-5B: Cristal de pyrochlore à inclusions d'apatite (carbonatite à magnésite). Image en mode électrons secondaires.*

*Figure III-5C: Spectre en énergie dispersive du pyrochlore de l'image précédente. On peut remarquer l'absence des pics traditionnels de Na et Ca et la présence anormale des pics de Mg et de Fe.*

*Figure III-5D: Pseudomorphose de la dolomite primaire par la dolomite secondaire dans une béforsite à magnésite. LP, X10.*

*Figure III-6: Distribution des teneurs en  $\text{SrO}$  et  $\text{CaO}$  (en pourcentage poids) dans les calcites des sövites (SOV), des nodules (NOD) et des syénites (SY).*

*Figure III-7: Distribution des teneurs en  $\text{MnO}$  et  $\text{FeO}$  (en pourcentage poids) dans les calcites des sövites (SOV), des nodules (NOD) et des syénites (SY).*

*Figure III-8: Projections des compositions des carbonates des béforsites à ankérites (BEFA) dans le diagramme triangulaire  $\text{CaO-MgO-FeO}$ . Symboles: ANK = ankérite, DOL = dolomite, CAL = calcite et DOLCA = dolomite à excès de Ca.*

*Figure III-9: Projections des compositions des carbonates de la carbonatite à magnésite dans le diagramme triangulaire  $\text{CaO-MgO-FeO}$ . Symboles: MAG = magnésite, DOL = dolomite et DOLCA = dolomite à excès de Ca.*

*Figure III-10: Projections des compositions des carbonates de la béforsite à magnésite dans le diagramme triangulaire  $\text{CaO-MgO-FeO}$ . Symboles: MAG = magnésite, DOL = dolomite et DOLMG = dolomite à excès de Mg.*

*Figure III-11: Distribution des teneurs en  $\text{SrO}$  et TR légères (en pourcentage poids) dans les apatites de sövites (SOV), de carbonatites à magnésite (CARMG), de pyroxénites (PYRX), de syénites (SY) et de nodules (NOD).*

**Figure III-12:** Distribution des teneurs en Na<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> dans les apatites. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure III-13A:** Cristal d'apatite dans une sövite présentant en cathodoluminescence (CL) des zonations répétitives à alternance de bandes grises et de bande gris rosâtre. Les contrastes de couleurs et d'intensité lumineuse ont été observés grâce à un appareillage de CL à cathode froide de type Technosyn Mark II monté sur un microscope optique. CL, X 10.

**Figure III-13B:** Image cathodoluminescence (MEB Jeol JSM 840A équipé d'un appareillage CL) du même cristal que l'image précédente à différente longueur d'onde (285 nm, 339 nm, 375 nm et entre 200 et 900 nm).

**Figure III-13C:** Cristaux d'apatite de teinte CL bleu violacé à mauve (dans une pyroxénite). On peut remarquer que les cristaux automorphes de pyrochlore faiblement luminescent renferment des inclusions de calcite (teinte orangée). CL, X20.

**Figure III-13D:** Cristaux d'apatite de teinte CL bleu violacée à mauve (dans une carbonatite à magnésite). On peut noter la présence de reliques d'apatite dans une veine hydrothermale à dolomite secondaire. CL, X20.

**Figure III-14:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone grise d'une apatite provenant de sövite. L'énergie des émissions radiatives est exprimée en eV ( $1239,8 \cdot 1/\lambda$ ),  $\lambda$  en nm. Amp: amplitude de la courbe gaussienne; center: le centre de la courbe; width: largeur de la demi-hauteur et area: surface.

**Figure III-15:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone gris rosâtre du même cristal d'apatite de la figure précédente.

**Figure III-16:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de pyroxénite.

**Figure III-17:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de carbonatite à magnésite.

**Figure III-18A:** Cristal d'apatite de teinte (CL) gris à gris rosâtre. CL, X 20.

**Figure III-18B:** Image cathodoluminescence (MEB Jeol JSM 840A équipé d'un appareillage CL) du même cristal que l'image précédente avec une longueur d'onde entre 200 et 99 nm.

**Figure III-18C:** Cristal d'apatite de teinte CL grise à gris rosâtre dans un nodule. CL, X20.

**Figure III-18D:** Cristaux d'apatite de teintes CL différentes grise à liseré jaune et/ou grise à gris rosâtre dans le faciès apatitique. CL, X20.

**Figure III-19:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de syénite.

**Figure III-20:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de nodules.

**Figure III-21:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone grise d'une apatite du minéral apatitique.

**Figure III-22:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes du liseré externe jaunâtre du même grain d'apatite de la figure précédente.

**Figure III-23:** Diagramme binaire Na+K en fonction de Al (en proportion atomique) montrant la distribution des syénites de Lueshe par rapport au coefficient d'agpaicité.

**Figure III-24:** Diagramme binaire coefficient d'agpaicité Al/(Na+K) en fonction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montrant la tendance d'enrichissement en fer des syénites agpaïtiques.

**Figure III-25:** Diagramme binaire coefficient d'agpaicité Al/(Na+K) en fonction de ThO<sub>2</sub> montrant la tendance d'enrichissement en Th des syénites miaskitiques aux syénites agpaïtiques.

**Figure III-26:** Distribution des différents types de béforsites et des sövites dans le diagramme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de MgO (A et B) et en fonction de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C et D). Dans A la tendance évolutive est soulignée par la flèche courbe en pointillés et la flèche correspond à l'altération hydrothermale des béforsites à magnésite. Dans B, C et D la tendance évolutive est soulignée par la flèche en pointillés. Symboles: BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA: Béforsite riche en Ca, BEF = béforsite, MGBEF = Béforsite à magnésite et CARMG = carbonatite à magnésite.

**Figure III-27:** Distribution des différents types de béforsites (A) et sövite (B) dans le diagramme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La tendance évolutive est soulignée par la flèche en pointillés. Symboles: Mêmes symboles que la figure III-26.

**Figure III-28:** Diagramme binaire Nb en fonction de Ta de quelques échantillons représentatifs de roches fraîches (analyses réalisées par activation neutronique: Ecole des Mines de Saint Etienne). SOV= sövite, PYRX = roche pyroxénite, NOD = nodule, SY = syénite et MG BEF = béforsite à magnésite.

**Figure III-29:** A: Diagramme SrO en fonction de SiO<sub>2</sub> (en pourcentage poids) montrant les compositions des différentes roches de Lueshe. B: Diagramme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> en fonction de Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O montrant la distribution linéaire des points représentatifs des carbonatites et des pyroxénites; les échantillons des syénites et des nodules généralement plus riches en ces oxydes ne montrent pas d'alignement particulier.

Symboles: SYN = syénites, NOD = nodules, SOV = sövites, PYRX = pyroxénites, BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA = béforsite à ca-dolomite, BEF = béforsite, MGBEF = béforsite à magnésite, CARMG = carbonatite à magnésite

**Figure III-30:** A: Domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites (Evensen et al. 1978) des sövites (SOV) et des nodules (NOD). La partie hachurée verticalement représente la zone de recouvrement des

spectres des ces deux types de roches. **B:** domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des syénites (SY) et des pyroxénites (PYRX).

**Figure III-31:** Domaines de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des béforsites à magnésites (MGBEF), de carbonatite à magnésite (CARMG), des béforsites (BEF), des Ca-béforsites (BEFCA) et des carbonatites à magnésite. MGBEF H = béforsites à magnésite hydrothermalisée (à monazite).

**Figure III-32:** Domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des béforsites à ankérite.

## CHAPITRE IV: GÉOCHIMIE ET PÉTROMINÉRALOGIE DE LA LATÉRITE DE LUESHE

**Figure IV-1:** Diagramme triangulaire P-Si-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Symboles des faciès: APAT = apatitique, APFE = apatitique riche en fer, CRAL = crandallitique riche en Al, CRFE = crandallitique riche en Fe, CRW = crandallitique à wavellite, FEL = feldspathique, FELAP = feldspathique à apatite, FELCR = feldspathique à crandallite.

**Figure IV-2:** Diagramme triangulaire P-(Ca+Sr+Ba)-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure IV-3:** Diagramme triangulaire P-Fe-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Mêmes symboles que pour la figure précédente.

**Figure IV-4:** Variations en  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$  et  $P_2O_5$  (en pourcentage poids) le long du sondage C81.

**Figure IV-5:** Variations en  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  et  $Nb_2O_5$  le long du sondage C81.

**Figure IV-6:** Variations en  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $K_2O$ ,  $SrO$  et  $SrO/CaO$  le long du sondage C81.

**Figure IV-7:** Variations en  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$  et  $Y_2O_3$  dans le sondage C81.

**Figure IV-8:** A: Aspect en lame mince de l'altération d'un cristal de microcline montrant des microstructures de dissolution orientées selon les plans de clivage (MEB électrons secondaires. Lame préparée à partir d'un échantillon de minerai apatitique. B: Structures de dissolution dans un cristal d'apatite (MEB électrons secondaires). C: Morphologie caractéristique d'un grain de pyrochlore provenant de la sövite (MEB électrons secondaires). D: Grain de pyrochlore à structure fragilisée provenant du minerai apatitique (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-9:** A: Développement de la crandallite (nodule) et de la millisite (amygdale) sur un cristal de pyrochlore (MEB électrons secondaires). B: Millisite massive tapissant les parois d'une microcavité (MEB électrons secondaires). C: Millisite tapissant la surface d'un cristal de pyrochlore (MEB électrons secondaires). D: Détail de la photo précédente montrant la forme amygdalaire de la millisite (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-10:** A: Couronnement plus ou moins continu de grains de pyrochlore par la crandallite (MEB électrons secondaires). B: Grain de pyrochlore complètement enrobé par la crandallite (MEB électrons secondaires). C: Crandallite se développant dans une ancienne structure de pyrochlore (MEB électrons secondaires). D: Surface mamelonnée d'oxyde de fer on peut remarquer la présence de minuscules cristaux nodulaires de crandallite (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-11:** A: 1, 2 et 3 indiquent les stades de pseudomorphose progressifs de grains de feldspaths par les argiles (MEB électrons secondaires). B: Grain de quartz subarrondi (MEB électrons secondaires). C: Microcavité tapissée de quartz secondaire (MEB électrons secondaires). D: Détail de la photo précédente montrant les cristaux dentiformes de quartz (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-12:** A: Grain de zircon zoné présentant un large golfe de corrosion (MEB électrons rétrodiffusés). B: Grains de jarosite sub-automorphes renfermant des cristaux de rhabdophane (MEB électrons secondaires). C: Aiguilles de wavellite (MEB électrons secondaires). D: Amas compact de wavellite (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-13:** A: Masse nodulaire de variscite (MEB électrons secondaires). B: Détail de la photo précédente indiquant le litage subcirculaire concentrique de la variscite (MEB électrons secondaires).

**Figure IV-14:** Projection des compositions chimiques des faciès latéritiques, des carbonatites (sövites (SOV) et béforsites (BEF)) et des roches alcalines (syénites (SYN) et nodules (NOD)) dans le diagramme triangulaire  $SiO_2$ -( $Al_2O_3+Fe_2O_3$ )-(CaO+K<sub>2</sub>O). Symboles des faciès latéritiques: APAT = apatitique, APFE = apatitique riche en fer, CRAL = crandallitique riche en Al, CRFE = crandallitique riche en Fe, CRW = crandallitique à wavellite, FEL = feldspathique, FELAP = feldspathique à apatite, FELCR = feldspathique à crandallite.

**Figure IV-15:** Projections de compositions d'échantillons représentatifs des roches fraîches et des faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique Ta en fonction du Nb. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure IV-16:** Projections de compositions des roches fraîches dans le diagramme bilogarithmique  $ZrO_2$  en fonction du  $Nb_2O_5$ .



**Figure IV-17:** Projections de compositions des différents faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique  $ZrO_2$  en fonction du  $Nb_2O_5$ .

**Figure IV-18:** Projections de compositions des roches fraîches dans le diagramme bilogarithmique  $TiO_2$  en fonction du  $Nb_2O_5$ .

**Figure IV-19:** Projections de compositions des différents faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique  $TiO_2$  en fonction  $Nb_2O_5$ .

**Figure IV-20:** Schéma simplifié de la transformation latéritique de la sövite en faciès apatitique.

**Figure IV-21:** Schéma simplifié de l'évolution du faciès apatitique en faciès crandallitique riche en Fe.

## CHAPITRE V: COMPORTEMENTS DES TERRES RARES

**Figure V-1:** Spectres de TR des différents lessivats normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). CAL = calcite, FAPAT = apatite fraîche, SOV = sövite fraîche.

**Figure V-2:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure V-3:** A: Remplissage d'une veine hydrothermale par de l'ancylite (A), de la célestite (C) et de la strontianite (SR), (MEB électrons secondaires). B: Détail de la photo précédente montrant des inclusions relictuelles d'ancylite (A) au sein de la plage de célestite (C), (MEB électrons secondaires). C: Photo MEB en mode électrons rétrodiffusés de la même zone que la photo précédente. Notez la surbrillance de l'ancylite (A) et le zonage répétitif de la célestite (C).

**Figure V-4:** A: Aspect du silicate de fer (SF) développé aux alentours d'un grain de pyrite (PY). Notez la présence de la célestite (C) et de l'ancylite (A), (MEB électrons secondaires). B: Détail de la zone montrant le silicate de fer (SF) et les cristaux d'ancylite (A). PY = pyrite. (MEB électrons secondaires). C: Remplissage partiel d'une veine hydrothermale par des cristaux de barytine (B), (MEB électrons secondaires). CC = calcite. D: Cavité de dissolution dans un cristal de pyrochlore (PYR) hydrothermalisé, (MEB électrons secondaires).

**Figure V-5:** A: Reliques de calcite (CC) dans une veine hydrothermale à remplissage d'ancylite (A), de strontianite (SR) et de silicate de fer (SF), (MEB électrons secondaires). B: Spectre en énergie dispersive de l'ancylite. C: Rosette de strontianite (SR) développé sur et à proximité de l'ancylite (A). Notez la présence de la relique de l'ancylite au sein de la strontianite, (MEB électrons secondaires). D: Spectre en énergie dispersive de la strontianite.

**Figure V-6:** A: Vue montrant l'association entre la célestite (C) et la strontianite (SR) Cette dernière englobe la célestite, (MEB électrons secondaires). B: Spectre en énergie dispersive de la célestite. C: Détail de la photo précédente montrant la strontianite (SR) développé sur l'ancylite (A), (MEB électrons secondaires). D: Vue montrant le développement de la strontianite (SR) en intercroissance avec le silicate de fer (SF), (MEB électrons secondaires).

**Figure V-7:** Spectres normalisés aux chondrites de l'ancylite dosée en microsonde électronique.

**Figure V-8:** Distribution des éléments (% poids d'oxydes) le long d'une traversée (une analyse tout les 10  $\mu m$ ) dans un grain d'ancylite.

**Figure V-9:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et  $HF+HNO_3$  normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SOVA: sövite hydrothermalisée à ancylite.

**Figure V-10:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite à ancylite normalisés à leur lessivats équivalents dans la sövite fraîche. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

**Figure V-11:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite (SOVA). Les compositions des lessivats de l'apatite (FAPAT) et la calcite (CAL) sont également reportées. Le point représentatif de l'ancylite (ANCY) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 25 microanalyses (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

**Figure V-12:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et  $HF+HNO_3$  normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SOVAST: sövite hydrothermalisée à ancylite célestite et strontianite.

**Figure V-13:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite, célestite et strontianite normalisés à leurs lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

**Figure V-14:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite, strontianite et célestite (SOVAST). Les compositions des lessivats de l'apatite (FAPAT) et de la calcite (CAL) sont également reportées. Le point représentatif de l'ancylite (ANCY) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 25 microanalyse (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

**Figure V-15:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et  $HF+HNO_3$  normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SoZrAn: sövite hydrothermalisée à ancylite riche en zircon.

**Figure V-16:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite et zircon primaire normalisés à leur lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAC = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

**Figure V-17:** A: Microveines à remplissage de dolomite II (d2). Image MEB électrons secondaires. B: Cristal de quartz au sein d'une microveine, (MEB électrons secondaires). C: Reliques d'apatite (Ap) dans une microveine. Image MEB électrons secondaires. D: Microveines à monazite (MZ) et forstérite (FO), Image MEB électrons secondaires.

**Figure V-18:** A: Cristal de monazite (Mz) dans une microcavité développée au sein de plages d'apatite (Ap), (MEB électrons secondaires). B: Détail de la photo précédente. Noter la présence de microsphérules d'un silicate de fer (Fe), (MEB électrons secondaires).

**Figure V-19:** Spectres de TR normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) de la monazite.

**Figure V-20:** Spectres de TR des lessivats HAC, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen & al., 1978). BEFMg = magnésite-béforsite fraîche, BEFMgM: magnésite-béforsite hydrothermalisée à monazite.

**Figure V-21:** Spectres de TR des différents lessivats de la magnésite-béforsite hydrothermalisée à monazite normalisés à leurs lessivats équivalents dans la magnésite-béforsite fraîche de référence. Symboles: HAC = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, et HF = résidu obtenu après attaque à HF+HNO<sub>3</sub>.

**Figure V-22:** Diagramme triangulaire P-Mg-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la magnésite-béforsite fraîche (BEFMg) et hydrothermalisée à monazite (BEFMgM). Les compositions des lessivats de l'apatite fraîche (FAPAT) sont également reportées. Le point représentatif de la monazite (MONA) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 40 microanalyses (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

**Figure V-23:** Spectres de TR des lessivats HAC, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). BEFA = ankérite-béforsite fraîche, BEFAM: ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite.

**Figure V-24:** Spectres de TR des différents lessivats de ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite normalisés à leurs lessivats équivalents dans l'ankérite-béforsite fraîche de référence. Symboles: HAC = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

**Figure V-25:** Diagramme triangulaire P-Mg-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de l'ankérite-béforsite fraîche (BEFA) et hydrothermalisée à monazite (BEFAM).

**Figure V-26:** A: Fluorocarbonates de terres rares: synchysite (Sy) et parisite (Pa) remplissant une microveine, (Photo MEB en mode électrons secondaires). B: Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant la parisite (zones claires plus riches en terres rares) englobée par la synchysite. X 600. C: Cristal de barytine (Ba) renfermant des reliques de calcite (Cc) et d'albite (Ab), (Photo MEB en mode électrons secondaires).

**Figure V-27:** Spectres de TR normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) de la parisite et de la synchysite (analyses obtenues par microsonde).

**Figure V-28:** A: Cristaux de rhabdophane (RH) qui se développent aux alentours immédiats de l'apatite (AP), (Photo MEB en mode électrons secondaires). B: Cristaux nodulaires de rhabdophane englobés par une masse crandallitique, (Photo MEB en mode électrons rétrodiffusés). C: Cristal résiduel de monazite (MONAZ) au sein d'un fond matriciel à goéthite (GOET) et crandallite (CR), (Photo MEB en mode électrons secondaires).

**Figure V-29:** Spectres de TR de l'apatite fraîche (FAPAT) et altérée (AAPAT) normalisés aux chondrites.

**Figure V-30:** Spectres de TR de l'apatite et du pyrochlore altérés normalisés à leurs équivalents frais.

**Figure V-31:** Spectres de TR du pyrochlore frais (FPYR) et altéré (APYR) normalisés aux chondrites.

**Figure V-32:** Spectres de TR normalisés aux chondrites des minéraux secondaires phosphatés dans le minéral apatitique (APAT) et les minerais crandallitiques riches en Fe (CrFe) et en Al (CrAl). Les concentrations en TR prises en compte pour la représentation des spectres, sont celles des moyennes des microanalyses (1) du rhabdophane (Rhab), (2) de la crandallite à anomalie négative en Ce (CranCe\*), (3) de la crandallite non anormale (Cran) et (4) des monazites de type 1 (mona1) et 2 (mona2). A titre comparatif, la composition moyenne de la monazite dans les roches fraîches (MonaF) a été également reportée.

**Figure V-33:** Concentrations en TR légères et TR lourdes dans les lessivats à HAC, à HCl et dans le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> (HF) de l'apatite fraîche (A) et l'apatite altérée (B).

**Figure V-34:** Spectres de TR des lessivats HAC, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). AAPAT = apatite altérée, FAPAT = apatite fraîche.

**Figure V-35:** Spectres de TR des différents lessivats de l'apatite altérée normalisés à leur lessivats équivalents dans l'apatite fraîche. Symboles: HAC = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HF = lessivat obtenu après attaque au mélange acide fluorhydrique-acide nitrique.

**Figure V-36:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de l'apatite altérée. A titre comparatif, les compositions des lessivats de l'apatite fraîche sont également reportées.

**Figure V-37:** Spectres de TR des lessivats à HAc, à HCl et à HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). APYR = pyrochlore altéré, FPYR = pyrochlore frais.

**Figure V-38:** Spectres de TR des différents lessivats du pyrochlore altéré normalisés à leurs lessivats équivalents du pyrochlore frais. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HF = lessivat obtenu après attaque au mélange acide fluorhydrique- acide nitrique.

**Figure V-39:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites. APAM = minéral apatitique à millisite, APAT: minéral apatitique.

**Figure V-40:** Spectres de TR des différents lessivats du minéral apatitique normalisés aux lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.

**Figure V-41:** Spectres de TR des différents lessivats du minéral apatitique à millisite normalisés aux lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.

**Figure V-42:** Diagramme triangulaire P-REE--Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral apatitique et du minéral apatitique à millisite. Les points représentatifs des lessivats de l'apatite altérée sont donnés pour comparaison. HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> représentent respectivement les lessivats obtenus après attaque à l'acide acétique, à l'acide chlorhydrique et à l'acide nitrique. HF correspond au résidu à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.

**Figure V-43:** Diagramme triangulaire P-Fe-Al (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral apatitique (APAT) et du minéral apatitique à millisite (APAM). Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure V-44:** Diagramme triangulaire P-Nb-Al (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral apatitique (APAT) et du minéral apatitique à millisite (APAM). Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure V-45:** Spectres de TR des lessivats à HAc, à HCl, à HNO<sub>3</sub> et les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites. CrFe = minéral crandallitique riche en Fe, CrAl = minéral crandallitique riche en Al, CrW = minéral crandallitique à wavellite.

**Figure V-46:** Spectres de TR des différents lessivats du minéral crandallitique riche en Fe normalisés aux lessivats équivalents dans le minéral apatitique de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HNO<sub>3</sub> = lessivat obtenu après attaque à l'acide nitrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.

**Figure V-47:** Spectres de TR des différents lessivats du minéral crandallitique riche en Al normalisés aux lessivats équivalents dans le minéral apatitique de référence. Mêmes symboles que la figure précédente.

**Figure V-48:** Spectres de TR des différents lessivats du minéral crandallitique à wavellite normalisés aux lessivats équivalents dans le minéral apatitique de référence. Mêmes symboles que la figure précédente.

**Figure V-49:** Diagramme triangulaire Al-Fe-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral crandallitique riche en Fe (CrFe), du minéral crandallitique riche en Al (CrAl) et du minéral crandallitique à wavellite (CrW). HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> et HF représentent respectivement les lessivats obtenus après attaque à l'acide acétique, à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique et du mélange acide fluorhydrique + acide nitrique.

**Figure V-50:** Diagramme triangulaire Al-REE-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats des minéraux crandallitiques. Mêmes symboles que la figure précédente.

**Figure V-51:** Diagramme triangulaire Al-Nb--Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats des minéraux crandallitiques. Mêmes symboles que la figure précédente.

## **CHAPITRE VI: LE PYROCHLORE, PRINCIPAL PORTEUR DU NIOBIUM ET MEMOIRE GEOCHIMIQUE DES DIFFERENTS STADES D'ALTERATIONS**

**Figure VI-1:** Projection des compositions des pyrochlores frais des sövites(SOV), des roches pyroxénitiques (PYRX), des syénites à structure orientée (SYOR), des syénites (SY) et des nodules (NOD) dans un diagramme triangulaire en poids d'oxyde.

**Figure VI-2:** Ta en fonction de Nb (en ppm) dans les pyrochlores frais des différents faciès (pour les différents faciès, mêmes symboles que dans la figure précédente).

**Figure VI-3:** Taux d'occupation du site A dans les pyrochlores frais.

**Figure VI-4:** Eléments majeurs du site B. Les champs délimités correspondent à la betafite, à la microlite et au pyrochlore, d'après Hogarth (1977). Mêmes symboles que dans la figure précédente.

**Figure VI-5:** Diagramme vectoriel représentant les substitutions (1), (2) et (3).

**Figure VI-6:** Diagramme vectoriel planaire montrant les trois pôles utilisés dans la classification des pyrochlores.

**Figure VI-7:** Diagramme Ti en fonction de Ta des pyrochlores des syénites, avec SYOR (syénite à structure orientée) et SY (syénite à structure non orientée).

**Figure VI-8:** Diagramme Ca en fonction de Na des pyrochlores des syénites.

**Figure VI-9:** Diagramme (Ti+Ta) en fonction de Nb des pyrochlores magmatiques des syénites (mêmes symboles que dans les figures précédentes).

**Figure VI-10:** Diagramme Si en fonction de Ti des pyrochlores des pyroxénites.

**Figure VI-11:** Diagramme vectoriel représentant les substitutions (4), (5), (6) et (7) impliquées dans l'introduction de terres rares dans le site A des pyrochlores.

**Figure VI-12:** Diagramme vectoriel planaire montrant les pôles générés par les substitutions (4), (5), (6) et (7) mentionnées plus haut.

**Figure VI-13:** Diagramme triangulaire (La + Ce)-Ti-Na en nombre d'atomes par formule unitaire des pyrochlores des sövites.

**Figure VI-14:** Diagramme Na en fonction de Ca avec les points représentatifs de la deuxième tendance (à REE constants) de la figure précédente.

**Figure VI-15:** Diagramme Ti en fonction de (Nb + Ta) des pyrochlores des sövites.

**Figure VI-16:** Diagramme Ti en fonction de Ta des pyrochlores des nodules.

**Figure VI-17:** Diagramme Ta en fonction de Nb des pyrochlores des nodules.

**Figure VI-18:** montrant un cristal cubique de lushite avec ses inclusions d'apatite. A- Grain centimétrique de lushite (photo MEB électrons secondaires). B- Spectre en énergie dispersive de la lushite. C- Détail de la surface du cristal de la lushite montrant des inclusions d'apatite, (photo MEB électrons secondaires). D- Spectre en énergie dispersive de l'apatite.

**Figure VI-19:** Images X montrant la répartition de Ca, Sr et K dans un cristal de pyrochlore hydrothermalisé.

A- Cristal de pyrochlore hydrothermalisé, (photo MEB électrons secondaires, agrandissement X800). B- Répartition de Ca dans le cristal de pyrochlore de la photo précédente, (Image en rayon X, raie  $K_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). C- Répartition de Sr dans le cristal de pyrochlore de la première photo, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). D- Répartition de K dans le cristal de pyrochlore de la première photo, (Image en rayon X, raie  $K_{\alpha 1}$ , agrandissement X800).

**Figure VI-20:** Images X montrant la répartition de Ce, La et Ba du même cristal de la figure précédente. A- Répartition de Ce, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). B- Répartition de La, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). C- Répartition de Ba, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800).

**Figure VI-21:** Schéma du grain du pyrochlore hydrothermalisé dans lequel sont matérialisés le sens et la longueur de la traversée.

**Figure VI-22:** Répartitions d'éléments le long de la traversée  $T_1$  d'un grain de pyrochlore hydrothermalisé provenant d'une sövite: A- Distribution en  $Na_2O$ ,  $CaO$ ,  $SrO$  et F. B- Distribution en  $K_2O$ ,  $BaO$ ,  $La_2O_3$  et  $Ce_2O_3$ . C- Distributions des principaux oxydes occupant le site B:  $Nb_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$  et  $Fe_2O_3$ .

**Figure VI-23:** Lessivage de Na et Ca au cours de l'altération hydrothermale. Symboles: FPYR= Pyrochlore frais. HPYR= Pyrochlore hydrothermalisé.

**Figure VI-24:** Diagramme Na en fonction de Ca (en nombre d'atomes par formule unitaire = a f u) indiquant un lessivage sélectif de Na par rapport à Ca au cours de l'altération hydrothermale des pyrochlores. Mêmes symboles que dans la figure VI-23.

**Figure VI-25:** ACP réalisée avec les analyses des pyrochlores hydrothermalisés. A: Projection des variables sur le plan factoriel 1-2. B: Projection des variables sur le plan factoriel 1-3.

**Figure VI-26:** Diagramme Fe en fonction de Si (a f u) montrant une corrélation positive (proche de 1). Symboles: FPYR = Pyrochlore frais, HPYR = Pyrochlore hydrothermalisé.

**Figure VI-27:** Diagramme Si en fonction de Nb (en a f u). Le rapport Si/Nb est proche de -1/2. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.

**Figure VI-28:** Diagramme Fe en fonction de Nb (en a f u). Le rapport Fe/Nb est proche de -1/2. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.

**Figure VI-29:** Diagramme Na en fonction de F (en a f u). Le rapport Na/F est voisin de 1. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.

**Figure VI-30:** Diagramme binaire VA en fonction de Na. Symbole: VA = lacunes du site A.

**Figure VI-31:** Diagramme triangulaire (en a f u) Ca-VA-Na des pyrochlores frais et hydrothermalisés avec une décomposition de la tendance hydrothermale suivant les vecteurs des substitutions induisant la création de vacances dans le site A.

**Figure VI-32:** Diagramme triangulaire VA-Ca-Na (en nombre d'atomes calculé sur la base de 2 dans le site B) illustrant l'accroissement des lacunes dans le site A (VA) au cours de l'altération supergène des pyrochlores (le

préfixe à PYR indique l'élément dominant dans le site A). A titre comparatif les pyrochlores frais (FPYR) et les pyrochlores hydrothermalisés (HPYR) ont été ajoutés dans cette figure.

**Figure VI-33:** A: Cristal de kalipyrochlore, (photo MEB électrons secondaires, agrandissement X800). B: Répartition de K dans le même cristal de kalipyrochlore de la photo précédente, (image RX, raie  $K_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). C: Répartition de Ca dans le même cristal de kalipyrochlore de la photo précédente, (image RX, raie  $K_{\alpha 1}$ , agrandissement X800).

**Figure VI-34:** Diagramme binaire Na en fonction de Ca (en nombre d'atomes par formule unitaire). Les points représentatifs du calciopyrochlore (CAPYR) s'inscrivent dans la continuité de l'altération des pyrochlores frais (FPYR) via l'altération hydrothermale (HPYR).

**Figure VI-35:** A- Cristal de calciopyrochlore très fracturé du minerai crandallitique (photo MEB électrons secondaires, agrandissement X200). B: Spectre d'énergie dispersive du calciopyrochlore.

**Figure VI-36:** Image en rayon X montrant la répartition du Ca ( $K_{\alpha 1}$ ) (A), K ( $K_{\alpha 1}$ ) (B) et du Ba ( $L_{\alpha 1}$ ) (C) dans le cristal du calciopyrochlore, agrandissement X200.

**Figure VI-37:** Diagramme binaire Sr (en nombre d'atomes par formule unitaire) par rapport aux lacunes dans le site A (VA) du strontiopyrochlore (SrPYR). Les compositions des pyrochlores hydrothermalisés (HPYR) sont reportées dans ce diagramme pour montrer les relations génétiques entre l'altération hydrothermale et supergène. A titre indicatif les compositions des pyrochlores frais (FPYR) sont également représentées.

**Figure VI-38:** A- Cristal de kalipyrochlore présentant un liseré clair riche en Ce (photo MEB électrons rétrodiffusés). B- Détail de la photo précédente.

**Figure VI-39:** A- Cristal de ceriopyrochlore bordé de crandallite, (photo MEB électrons secondaires, agrandissement X800). B- Répartition de Ce dans le cristal de ceriopyrochlore de la photo précédente, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). C- Répartition de La dans le cristal de ceriopyrochlore de la première photo, (Image en rayon X, raie  $L_{\alpha 1}$ , agrandissement X800). D- Répartition de Ca dans le cristal de ceriopyrochlore de la première photo, l'enrichissement externe en Ca correspond à la crandallite. (Image en rayon X, raie  $K_{\alpha 1}$ , agrandissement X800).

**Figure VI-40:** Spectres d'absorbance infrarouge du pyrochlore frais et du pyrochlore altéré. Pastille de 150 mg (à 1mg d'échantillon pour 60 mg de KBr). Les spectres représentent la moyenne de 32 balayages. La résolution est de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figure V-41:** Aperçu de départ de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température dans le pyrochlore frais.

**Figure VI-42:** Caractérisation thermique et chronologique de l'émanation du  $\text{CO}_2$ .

**Figure VI-43:** Allure générale des départs de gaz du pyrochlore altéré au cours de la montée en température.

**Figure VI-44:** Caractérisation thermique et chronologique des différents départs gazeux de l'échantillon du pyrochlore altéré.

**Figure VI-45:** Courbes DTG, TG et DTA du pyrochlore altéré.

**Figure VI-46:** Spectres de diffractométrie des rayons X du pyrochlore altéré avant chauffage.

**Figure VI-47:** Spectres de diffractométrie des rayons X du pyrochlore altéré après chauffage.

**Figure VI-48:** Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) des minéraux hydrothermaux (moyennes de microanalyses de l'ancylite = ANCY, de la synchysite = SYN, de la monazite de la parisite = PARI), du pyrochlore frais (FPYR) et des pyrochlores altérés (HPYR = pyrochlore hydrothermalisé, APYR = pyrochlore altéré par l'altération supergène) et de la lueshite (LUES). Analyses de FPYR, APYR, HPYR et LUES obtenus par ICP-MS. A titre comparatif les analyses de la fersmite (FERS) et de la lueshite (LUESW) donné par Van Wambeke (1965) sont également reportées.

**Figure VI-49:** Empliment de deux couches adjacentes dans la structure du pyrochlore (A) et de la crandallite (B), d'après Goreaud & Raveau (1980).



***LISTE***

***DES***

***TABLEAUX***



# LISTE DES TABLEAUX

## INTRODUCTION

**Tableau 1:** Quelques données de base à propos du Nb et Ta.

**Tableau 2:** Productions du Nb des principaux gisements dans le monde. Source: L.D. Cunningham, Columbium and Tantalum Minerals, Yearbook 1995, USGS.

## CHAPITRE II: MATÉRIEL ET MÉTHODES D'ÉTUDE

**Tableau II-1:** Composition (en pourcentage poids) des standards additionnels utilisés pour la calibration XRF.

## CHAPITRE III: GÉOCHIMIE ET MINÉRALOGIE DES ROCHES FRAÎCHES

**Tableau III-1:** Analyses sélectionnées de calcite dans les sövites (Söv), les syénites (Syn) et les nodules (Nod). Les formules structurales ont été calculées sur la base de  $\text{CO}_3 = 2$ .  $\text{CO}_2^* = \text{CO}_2$  calculé par MINFILE. Cal\* = calcite dépourvue de Sr.

**Tableau III-2:** Analyses sélectionnées d'ankérite (Ank) et de dolomite (Dol) primaires dans les Béforsites à ankérite (BEFA). Les calcites (Cal) et les Ca-dolomite (DolCa) sont présentes uniquement dans les veines et fractures hydrothermales. Les formules structurales ont été calculées sur la base de  $\text{CO}_3 = 2$ .  $\text{CO}_2^* = \text{CO}_2$  calculé.

**Tableau III-3:** Analyses sélectionnées de magnésites (Mg), de dolomites (Dol) dans la carbonatite à magnésite (CaMg) et dans la Béforsite à magnésite (MgBe). Les carbonates, présents dans les veines et fractures hydrothermales, sont représentés par des dolomites légèrement plus ferrifères (Dol\*). Dolmg = dolomite magnésienne. Les formules structurales ont été calculées sur la base de  $\text{CO}_3 = 2$ .  $\text{CO}_2^* = \text{CO}_2$  calculé.

**Tableau III-4:** Analyses chimiques représentatives des apatites provenant de sövites (Sov), de carbonatites à magnésite (CarMg), de pyroxénites (Pyrx), de syénites (Sy) et de nodules (Nod). Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations du site A = 10.

**Tableau III-5:** Analyses chimiques de sövite (SOV), de pyroxénite (PYRX), de syénite (SY), de nodule (NOD), de béforsite à magnésite (MGBEF), de carbonatite à magnésite (CARMG), de béforsite et de Ca-béforsite (BEFCA), réalisées en activation neutronique (NAA) et en ICP-MS.

## CHAPITRE IV: GÉOCHIMIE ET PÉTROMINÉRALOGIE DE LA LATÉRITE DE LUESHE

**Tableau IV-1:** Compositions chimiques moyennes des apatites provenant du faciès apatitique (moyenne calculée à partir de 80 microanalyses) et du faciès crandallitique (10 microanalyses). Formules structurales calculées sur une base cationique égale à 10.

**Tableau IV-2:** Moyennes des analyses de millisites dans les faciès apatitique (53 microanalyses) et crandallitique (20 microanalyses). Formules structurales calculées sur une base cationique (somme des cations égale à 12, H non compris).

**Tableau IV-3:** Microanalyses réalisées sur le grain de zircon zoné de la figure IV-12A.

**Tableau IV-4:** Moyenne des microanalyses (24 analyses, Ecole des Mines de Fontainebleau) de la jarosite. Formules structurales calculées sur une base cationique ( $\text{Al} + \text{Fe} = 3$ ).

**Tableau IV-5:** Quelques analyses représentatives de la wavellite et de la variscite. Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique ( $\text{P} + \text{Si} = 2$ ).

**Tableau IV-6:** Principales suites évolutives minérales à différenciation croissante vers le sommet (ou vers l'aval) des formations latéritiques.

**Tableau IV-7:** Bilan isoniobium pour les principaux éléments majeurs et traces lors du passage de la sövite au faciès apatitique, et des passages du faciès apatitique aux deux variétés du faciès crandallitiques (crandallitique riche en Fe et riche en Al).

**Tableau IV-8:** Mobilité des principaux éléments majeurs et traces (donnant l'essentiel de la signature latéritique) déduite d'après les calculs isoniobium.

## CHAPITRE V: COMPORTEMENTS DES TERRES RARES

**Tableau V-1:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite fraîche (SOV), de l'apatite (FAP = apatite fraîche) et de la calcite (CAL). On peut noter que la calcite est totalement dissoute après l'attaque à HCl. Ce/Ce\*, Eu/Eu\*: anomalies en Ce et Eu calculées d'après les formules de Grandjean (1989) et Meen (1990).

**Tableau V-2:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de l'ancylite (A1, B2, C3, D4) avec la composition moyenne (Moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 25 analyses. Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations divalents (Ca, Sr, Fe, Ba), des cations tétravalents (Th, U) et des TR (La, Ce, Nd, Sm) égale à 2.

**Tableau V-3:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite fraîche (SOV), et de la sövite hydrothermalisée à ancylite.

**Tableau V-4:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite hydrothermalisée à ancylite célestite et strontianite (SOVAST) et de la sövite hydrothermalisée à ancylite riche en zircon (SoZrAn).

**Tableau V-5:** Analyses représentatives de la monazite avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 40 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: P = 1.

**Tableau V-6:** Concentrations en TR libérées lors des attaques acides séquentielles à l'acide acétique (HAc), l'acide chlorhydrique (HCl) et à l'acide fluorhydrique (HF), de la béforsite fraîche à ankérite (BefA), de la béforsite à ankérite hydrothermalisée à monazite (BefAM), de la béforsite fraîche à magnésite (BefMg) et de la béforsite à magnésite hydrothermalisée à monazite (BefMgM).

**Tableau V-7:** Analyses obtenues par microsonde de l'ankérite primaire (Ank p), de la calcite hydrothermale (Cal hy) et de la ca-dolomite hydrothermale (ca-Dol hy). BEFA = ankérite-béforsite fraîche, BEFAM = ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite. CO<sub>2</sub>\* = CO<sub>2</sub> calculé.

**Tableau V-8:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de la synchysite, avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 10 analyses ponctuelles. Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique: la somme des cations divalents, tétravalents et TR égale à 2.

**Tableau V-9:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de la parisite, avec la composition moyenne calculée à partir de 15 analyses. Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations divalents (Ca, Fe, Sr, Ba), des cations tétravalents (Th) et TR (La, Ce, Nd, Sm, Y) égale à 3.

**Tableau V-10:** Paragenèses des veines hydrothermales des sövites, des nodules et des béforsites.

**Tableau V-11:** Chronologie relative d'apparition des minéraux hydrothermaux dans les sövites.

**Tableau V-12:** Concentrations en TR (analyses ICP-MS) de l'apatite fraîche (FAPAT), de l'apatite altérée (AAPAT), du pyrochlore frais (FPYR) et du pyrochlore altéré (APYR).

**Tableau V-13:** Compositions chimiques de minéraux de rhabdophane dans les différents types de minerais. Les compositions moyennes ont été calculées dans le minerai apatitique, le minerai crandallitique riche en fer, et le minerai crandallitique riche en Al, sur la base de 18, 10 et 11 microanalyses, respectivement (microsonde CAMEBAX de l'Université de Paris VI). Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique (P+Si = 1).

**Tableau V-14:** Concentration en TR des crandallites à anomalies négatives en Ce (Ce anormal), et des crandallites non anormales (Ce non anormal), dans les différents types de minerais. Symboles: Apat = minerai apatitique, CrFe = minerai crandallitique riche en fer, CrAl = minerai crandallitique riche en Al.

**Tableau V-15:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et à l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) du pyrochlore altéré (APYR), et de l'apatite altérée.

**Tableau V-16:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl), à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) du minerai apatitique (APAT), et du minerai apatitique à millisite (APAM).

**Tableau V-17:** Analyses de TR (microsonde) représentatives des monazites du minerai crandallitique riche en Fe (CrFe) et du minerai crandallitique riche en Al (CrAl). A titre comparatif des analyses représentatives du rhabdophane et de la monazite hydrothermale (Bef = béforsite) sont également reportées.

**Tableau V-18:** concentrations (ppm) en TR libérées lors des attaques séquentielles acides du minerai crandallitique riche en Al (CrAl), du minerai crandallitique riche en Fe (CrFe) et du minerai crandallitique à wavellite (CrW).

## CHAPITRE VI: LE PYROCHLORE, PRINCIPAL PORTEUR DU NIOBIUM ET MEMOIRE GEOCHIMIQUE DES DIFFERENTS STADES D'ALTERATIONS

**Tableau VI-1:** Classification des minéraux du groupe du Pyrochlore.

**Tableau VI-2:** Moyennes( $\pm\sigma$ ) de compositions chimiques de pyrochlores frais (nd = non dosé, < l d = inférieur à la limite de détection de la microsonde, n a = nombre d'analyses). Formules structurales calculées sur la base cationique: total du site B égal à 2.

**Tableau VI-3:** Composition chimique de la Lueshite. \* Analyse corrigée des impuretés (apatite et vermiculite) et ramenée à 100%. Wambecke (1965).

**Tableau VI-4:** Analyse de fersmïte II corrigée des impuretés et ramenée à 100% (d'après Van Wambeke, 1965).

**Tableau VI-5:** Analyses de columbite et de baotite (d'après Wall et al., 1993).

**Tableau VI-6:** Analyses représentatives des pyrochlores frais et des pyrochlores hydrothermalisés provenant de sövites et de nodules.

**Tableau VI-7:** Matrice de corrélation (Pearson) sur les éléments analysés dans les pyrochlores hydrothermalisés des sövites). Symbole: VA = lacune du site A..

**Tableau VI-8:** Analyses représentatives du kalipyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 88 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

**Tableau VI-9:** Analyses représentatives du calciopyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 72 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

**Tableau VI-10:** Analyses représentatives des deux populations de strontiopyrochlores avec les compositions moyennes (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 9 analyses pour le groupe A et 24 analyses pour le groupe B (Analyses à la microsonde de l'Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

**Tableau VI-11:** Analyses représentatives de ceriopyrochlores avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 10 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A. Tout Ce est considéré comme Ce<sup>4+</sup>.

**Tableau VI-12:** Analyses représentatives du bariopyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 14 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

**Tableau VI-13:** Rapport (La/Nd)<sub>ch</sub> des carbonates de terres rares et de la lueshite. Valeurs moyennes calculées à partir de 25 analyses à la microsonde pour l'ancylite, 14 analyses pour la parisite et 14 analyses pour la synchysite. Analyse de la lueshite d'après Van Wambecke (1965).

***TABLE***

***DES***

***MATIERES***



# TABLE DES MATIERES

## INTRODUCTION

|   |   |
|---|---|
| I- GENERALITES SUR LE NIOBIUM .....                                 | 1 |
| II- LES CARBONATITES: ROCHES A GRANDES POTENTIALITES MINIERES. .... | 2 |
| III- PROBLEMATIQUE ET GRANDES ORIENTATIONS DE RECHERCHE. ....       | 2 |
| IV- PLAN DU MEMOIRE .....   | 4 |

## CHAPITRE I: CADRE GEOLOGIQUE

|  |    |
|--|----|
| I- CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL .....                                 | 5  |
| II- DESCRIPTION DU PROFIL D'ALTERATION LATERITIQUE DE LUESHE ..... | 10 |

## CHAPITRE II: MATÉRIEL ET MÉTHODES D'ÉTUDE

|   |    |
|---|----|
| I- INTRODUCTION .....   | 12 |
| II- ECHANTILLONS UTILISES.....  | 12 |
| III- REALISATION DE LAMES MINCES DANS LES LATERITES .....   | 12 |
| IV- SEPARATIONS DE MINERAUX .....   | 12 |
| 1- PREPARATION DES ECHANTILLONS .....   | 13 |
| A- Broyage.....   | 13 |
| B- Tamisage.....  | 13 |
| 2- SCHEMAS DE SEPARATION .....  | 13 |
| A- Séparation électromagnétique .....   | 13 |
| B- Séparation densimétrique .....   | 13 |
| V- TECHNIQUES ANALYTIQUES.....  | 13 |
| 1- DOSAGE DES ELEMENTS MAJEURS ET TRACES ET TERRES RARES .....  | 13 |
| A- Analyse XRF .....  | 13 |
| B- Analyse ICP-AES.....   | 14 |
| 2- DOSAGE DES TERRES RARES PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE D'EXCITATION PLASMA (ICP-MS) ET PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE (NAA) ..... | 14 |
| A- Analyse par ICP-MS .....   | 14 |
| B- Analyse par NAA.....   | 15 |
| VI- AUTRES APPAREILLAGES UTILISES.....  | 15 |
| 1- TECHNIQUES MICROANALYTIQUES .....  | 15 |
| A- Microscope électronique à balayage .....   | 15 |
| a- Les électrons secondaires .....  | 16 |
| b- Les électrons rétrodiffusés.....   | 16 |
| c- Le rayonnement X .....   | 16 |
| B- Microsonde .....   | 17 |
| 2- SPECTROSCOPIE INFRAROUGE .....   | 17 |
| A- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRFT) .....   | 17 |
| B- Couplage spectroscopie IRTF-Analyse Thermique.....   | 18 |
| 3- CATHODOLUMINESCENCE .....  | 18 |

## CHAPITRE III: GÉOCHIMIE ET MINÉRALOGIE DES ROCHES FRAÎCHES

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I- INTRODUCTION .....</b>   | <b>20</b> |
| 1- DEFINITION .....  | 20        |
| 2- LES ROCHES ASSOCIEES AUX CARBONATITES .....   | 20        |
| 3- LES RELATIONS ENTRE LES COMPLEXES CARBONATITIQUES ET LES ROCHES ENCAISSANTES .....                            | 20        |
| 4- ORIGINE .....   | 21        |
| A- Répartition temporelle .....  | 21        |
| B- Répartition spatiale.....   | 21        |
| C- Hypothèses pétrogénétiques .....  | 21        |
| <b>II- DESCRIPTION PETROGRAPHIQUE DU COMPLEXE DE LUESHE .....</b>  | <b>21</b> |
| 1- LES SÖVITES .....   | 21        |
| 2- LE GROUPE DES BEFORSITES.....   | 22        |
| A- Béforsite.....  | 22        |
| B- Béforsite à calcite .....   | 24        |
| C- Béforsite à ankérite.....   | 24        |
| D- Carbonatite à magnésite .....   | 26        |
| E- Béforsite à magnésite.....  | 26        |
| 3- LES SYENITES.....   | 26        |
| 4- LES NODULES .....   | 29        |
| 5- LES PYROXENITES .....   | 29        |
| <b>III - MINERALOGIE.....</b>  | <b>29</b> |
| 1- LES CARBONATES.....   | 29        |
| A- Les calcites dans les sövites, les nodules et les syénites .....  | 30        |
| B- Les carbonates dans les béforsites.....   | 32        |
| 2- LES APATITES .....  | 35        |
| A- Compositions chimiques des apatites .....   | 35        |
| B- La cathodoluminescence des apatites.....  | 38        |
| a- Introduction .....  | 38        |
| b- Méthodologie .....  | 38        |
| c- Résultats .....   | 38        |
| c <sub>1</sub> - Les apatites des sövites .....  | 38        |
| c <sub>2</sub> - Les apatites des carbonatites à magnésite et des pyroxénites .....                              | 41        |
| c <sub>3</sub> - Les apatites des syénites et des nodules .....  | 42        |
| c <sub>4</sub> - Les apatites du minéral apatitique .....  | 44        |
| d- Discussion .....  | 46        |
| 3- CONCLUSION .....  | 46        |
| <b>IV - GEOCHIMIE DES ROCHES FRAICHES .....</b>  | <b>46</b> |
| 1- LES SYENITES.....   | 46        |
| 2- LES CARBONATITES.....   | 49        |
| 3- DISTRIBUTION DE CERTAINS ELEMENTS CHIMIQUES DANS LES CARBONATITES ET LES ROCHES QUI LEUR SONT ASSOCIEES ..... | 51        |
| A- Niobium et Tantale.....   | 51        |
| B- Strontium.....  | 52        |
| C- Rapport $(Al_2O_3+SiO_2)/(Na_2O+K_2O)$ .....  | 52        |
| D- Les terres rares.....   | 53        |
| <b>V- DISCUSSION.....</b>  | <b>56</b> |

## CHAPITRE IV: GÉOCHIMIE ET PÉTROMINÉRALOGIE DE LA LATÉRITE DE LUESHE

|  |           |
|--|-----------|
| <b>I- INTRODUCTION .....</b>   | <b>59</b> |
| <b>II- GEOCHIMIE ET PETRO-MINERALOGIE DE LA LATERITE DE LUESHE.....</b>                                      | <b>59</b> |
| 1- GEOCHIMIE ET MINERALOGIE DES LATERITES DE LUESHE .....  | 60        |
| 2- VARIATIONS GEOCHIMIQUES LE LONG DU PROFIL LATERITIQUE .....   | 62        |
| 3- PETROLOGIE ET MINERALOGIE DES LATERITES DE LUESHE.....  | 65        |
| A- <i>Faciès latéritiques faiblement altérés formant les parties basales des profils.....</i>                | <i>65</i> |
| a- Altération des feldspaths .....   | 65        |
| b- Altération de l'apatite.....  | 66        |
| b <sub>1</sub> - Habitus.....  | 66        |
| b <sub>2</sub> - Composition chimique.....   | 66        |
| c- Le pyrochlore .....   | 67        |
| d- La millisite .....  | 69        |
| d <sub>1</sub> - Habitus.....  | 69        |
| d <sub>2</sub> - Composition chimique.....   | 69        |
| e- Les pyroxènes.....  | 71        |
| B- <i>Faciès latéritiques très évolués formant les parties sommitales des profils .....</i>                  | <i>71</i> |
| a- La crandallite.....   | 72        |
| b- Oxydes de Fe.....   | 72        |
| c- Les argiles.....  | 74        |
| d- Le quartz .....   | 74        |
| e- Le pyrochlore .....   | 74        |
| f- Le zircon .....   | 74        |
| g- La jarosite (KFe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub> ).....                    | 76        |
| g <sub>1</sub> - Habitus .....   | 76        |
| g <sub>2</sub> - Composition chimique.....   | 76        |
| h- La wavellite (Al <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> .5H <sub>2</sub> O) ..... | 77        |
| h <sub>1</sub> - Habitus.....  | 77        |
| h <sub>2</sub> - Composition chimique.....   | 77        |
| i- La variscite (Al(PO <sub>4</sub> ).2H <sub>2</sub> O) .....   | 80        |
| i <sub>1</sub> - Habitus.....  | 80        |
| i <sub>2</sub> - Composition chimique.....   | 80        |
| <b>II- RELATIONS GENETIQUES ENTRE LES DIFFERENTS TYPES DE FACIES DE LUESHE .....</b>                         | <b>80</b> |
| 1- PROTOLITES DES FACIES ALTERES .....   | 80        |
| 2- APPROCHE DU BILAN DE LA LATERISATION PAR UN RAISONNEMENT ISOELEMENTAIRE.....                              | 86        |
| A- <i>Choix de l'élément invariant.....</i>  | <i>86</i> |
| B- <i>Mode de calcul.....</i>  | <i>87</i> |
| <b>II- DISCUSSION ET CONCLUSIONS .....</b>   | <b>89</b> |
| 1- GENESE (LOCALE) DES FACIES FELDSPATHIQUES.....  | 89        |
| 2- GENESE DES FACIES APATITIQUES: STADE D'ALTERATION DE FAIBLE INTENSITE.....                                | 89        |
| 2- GENESE DES FACIES CRANDALLITIQUES, STADE D'ALTERATION DE GRANDE INTENSITE .....                           | 91        |
| A- <i>Faciès crandallitique riche en Fe.....</i>   | <i>91</i> |
| B- <i>Faciès crandallitique riche en Al.....</i>   | <i>93</i> |
| C- <i>Faciès crandallitique à wavellite.....</i>   | <i>93</i> |

## **CHAPITRE V: COMPORTEMENTS DES TERRES RARES**

|  |            |
|--|------------|
| <b>I- INTRODUCTION .....</b>   | <b>95</b>  |
| 1- GENERALITES SUR LES TERRES RARES.....   | 95         |
| 2- MATERIEL ET METHODES UTILISES .....   | 96         |
| <b>II- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LES ROCHES FRAICHES .....</b>          | <b>97</b>  |
| 1- REPARTITION DES REE DANS LA SÖVITE FRAICHE ET SES MINERAUX .....              | 97         |
| 2- DISCUSSION.....   | 99         |
| <b>III- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LES ROCHES HYDROTHERMALISEES.....</b> | <b>101</b> |



|  |            |
|--|------------|
| 1- REPARTITION DES TR DANS LES SÖVITES HYDROTHERMALISEES ET LEURS MINERAUX .....           | 101        |
| A- <i>Mode de développement des minéraux hydrothermaux</i> .....                           | 101        |
| B- <i>Composition chimique de l'ancylite</i> .....   | 107        |
| C- <i>Résultats des attaques acides séquentielles</i> .....                                | 110        |
| a- Cas des sövites hydrothermalisées à ancylite.....                                       | 110        |
| b- Cas des sövites hydrothermalisées à ancylite, célestite et strontianite.....            | 113        |
| c- Cas de sövites hydrothermalisées riches en zircon et en pyrochlore: .....               | 115        |
| D- <i>Discussion</i> .....   | 117        |
| a- Cas des sövites à ancylite .....  | 117        |
| b- Cas des sövites à ancylite, célestite et strontianite.....                              | 118        |
| c- Cas des sövites hydrothermalisées riches en zircon et en pyrochlore.....                | 118        |
| 2- REPARTITION DES TR DANS LES BEFORSITES HYDROTHERMALISEES ET LEURS MINERAUX.....         | 119        |
| A- <i>Minéralogie des veines hydrothermales</i> .....                                      | 119        |
| B- <i>Composition chimique de la monazite</i> .....  | 119        |
| C- <i>Résultats des attaques acides séquentielles</i> .....                                | 124        |
| a- Cas des magnésite-béforsites hydrothermalisées .....                                    | 124        |
| b- Cas des ankérite-béforsites hydrothermalisées .....                                     | 128        |
| D- <i>Discussion</i> .....   | 131        |
| a- Cas des magnésite-béforsites hydrothermalisées .....                                    | 131        |
| b- Cas des ankérite-béforsites hydrothermalisées .....                                     | 131        |
| 3- REPARTITION DES TR DANS LES MINERAUX DES NODULES HYDROTHERMALISES .....                 | 131        |
| A- <i>Mode de développement de la parisite et de la synchysite</i> .....                   | 132        |
| B- <i>Compositions chimiques de la parisite et de la synchysite</i> .....                  | 132        |
| 4- DISCUSSION DES CONDITIONS PHYSICO-CHIMIQUES DE L' ALTERATION HYDROTHERMALE.....         | 136        |
| A- <i>Cas des sövites et de leurs enclaves (nodules)</i> .....                             | 137        |
| B- <i>Cas des béforsites</i> .....   | 140        |
| <b>IV- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATERITIQUE .....</b>                  | <b>141</b> |
| 1- LES TERRES RARES DANS LE PREMIER STADE D' ALTERATION SUPERGENE (MINERAIS                |            |
| APATITIQUES) .....   | 142        |
| A- <i>Examens microscopiques</i> .....   | 142        |
| B- <i>Analyses chimiques des phases minérales porteuses de terres rares</i> .....          | 144        |
| a- Les phases résiduelles.....   | 144        |
| a <sub>1</sub> - L'apatite .....   | 144        |
| a <sub>2</sub> - Le pyrochlore .....   | 146        |
| b- Les phases néoformées .....   | 146        |
| b <sub>1</sub> - Le rhabdophane .....  | 146        |
| b <sub>2</sub> - La crandallite .....  | 149        |
| C- <i>Résultats des attaques acides séquentielles</i> .....                                | 149        |
| a- Les minéraux résiduels .....  | 149        |
| a <sub>1</sub> - L'apatite altérée.....  | 149        |
| a <sub>2</sub> - Le pyrochlore altéré .....  | 154        |
| b- Les minerais .....  | 155        |
| 2- LES TERRES RARES DANS LES STADES EVOLUES DE L' ALTERATION SUPERGENE (MINERAIS           |            |
| CRANDALLITIQUES) .....   | 161        |
| A- <i>Examens microscopiques</i> .....   | 161        |
| B- <i>Analyse chimique des phases minérales porteuses de terres rares</i> .....            | 161        |
| a- Les monazites .....   | 161        |
| b- Les phases néoformées .....   | 162        |
| b <sub>1</sub> - Le rhabdophane .....  | 162        |
| b <sub>2</sub> - La crandallite .....  | 162        |
| C- <i>Résultats des attaques acides séquentielles</i> .....                                | 162        |
| 3- DISCUSSION DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE ET MINERALOGIQUE DES TERRES RARES DANS LE PROFIL |            |
| LATERITIQUE DE LUESHE .....  | 168        |
| A- <i>Introduction</i> .....   | 168        |
| B- <i>Au niveau des minerais apatitiques</i> .....   | 168        |
| C- <i>Au niveau des minerais crandallitiques</i> .....                                     | 170        |
| <b>V- CONCLUSION.....</b>  | <b>172</b> |

# CHAPITRE VI: LE PYROCHLORE, PRINCIPAL PORTEUR DU NIOBIUM ET MEMOIRE GEOCHIMIQUE DES DIFFERENTS STADES D'ALTERATIONS

|   |            |
|---|------------|
| <b>I- INTRODUCTION:</b>   | <b>173</b> |
| <b>II-RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS</b>   | <b>175</b> |
| <b>III-LE PYROCHLORE FRAIS MAGMATIQUE</b>   | <b>175</b> |
| 1- LE PYROCHLORE PRINCIPAL MINERAL VECTEUR DU NIOBIUM   | 175        |
| 2- DISTRIBUTION ET MODE DE DEVELOPPEMENT DU PYROCHLORE DANS LES ROCHES FRAICHES   | 175        |
| 3- CHIMIE DES PYROCHLORES   | 175        |
| 4- STOECHIOMETRIE DES PYROCHLORES   | 178        |
| A- Site A   | 178        |
| B- Site B   | 179        |
| C- Nature des mécanismes de substitutions   | 180        |
| a- Cas des pyrochlores des syénites   | 180        |
| b- Cas des pyrochlores des roches pyroxénitiques  | 183        |
| c- Cas des pyrochlores des sövites  | 183        |
| d- Cas des pyrochlores des nodules  | 186        |
| <b>IV- EFFETS DE L'ALTERATION HYDROTHERMALE SUR LE PYROCHLORE</b>   | <b>187</b> |
| 1- AUTRES MINERAUX HYDROTHERMAUX DE NIOBIUM   | 188        |
| A- Lueshite $\text{NaNbO}_3$  | 188        |
| B- Fersmite $(\text{CaNb}_2\text{O}_6)$   | 188        |
| C- Columbite $(\text{FeNb}_2\text{O}_6)$  | 190        |
| D- Baotite $(\text{Ba}_4(\text{Ti,Nb})_8\text{Si}_{14}\text{O}_{28}\text{Cl})$  | 191        |
| 2- MODE D'OCCURRENCE DES PYROCHLORES ALTERES PAR LES FLUIDES HYDROTHERMAUX  | 191        |
| 3- VARIATIONS CHIMIQUES   | 191        |
| A- Mobilité des éléments  | 191        |
| B- Zonation des cristaux altérés du pyrochlore  | 193        |
| 4- STOECHIOMETRIE   | 197        |
| A- Site B   | 197        |
| B- Site A   | 197        |
| 5- ETUDE DES SUBSTITUTIONS  | 198        |
| A- Matrice de corrélation   | 199        |
| B- Projections des variables sur les plans factoriels   | 199        |
| C- Schémas de substitutions   | 201        |
| <b>IV- EFFETS DE L'ALTERATION SUPERGENE SUR LE PYROCHLORE</b>   | <b>204</b> |
| 1- LE PYROCHLORE DANS LA LATERITE ET SES RELATIONS TEXTURALES AVEC LES PHASES NEOFORMEES  | 204        |
| 2- LES CHANGEMENTS CHIMIQUES AFFECTANT LES PYROCHLORES LORS DE L'ALTERATION SUPERGENE   | 205        |
| A- Kalipyrochlore   | 206        |
| B- Calciopyrochlore   | 208        |
| C- Strontiopyrochlore   | 212        |
| D- Ceriopyrochlore  | 216        |
| E- Bariopyrochlore  | 217        |
| 3- ETUDE COMPARATIVE DES PYROCHLORES FRAIS ET ALTERES EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) ET EN COUPLAGE IFTF-ANALYSE THERMIQUE | 217        |
| A- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier  | 217        |
| B- Couplage de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de l'analyse thermique   | 220        |
| a- Caractérisation des émanations de gaz lors du programme thermique  | 221        |
| a <sub>1</sub> - Cas du pyrochlore frais  | 221        |
| a <sub>2</sub> - Cas du pyrochlore altéré   | 222        |
| b- Analyse thermique  | 224        |

|   |            |
|---|------------|
| b <sub>1</sub> - Cas du pyrochlore frais .....      | 224        |
| b <sub>2</sub> - Cas du pyrochlore altéré .....     | 224        |
| <b>VI- DISCUSSION ET CONCLUSIONS.....</b>           | <b>225</b> |
| 1- LES PYROCHLORES FRAIS MAGMATIQUES .....          | 225        |
| 2- LES PYROCHLORES HYDROTHERMALISES .....           | 227        |
| <u>3- ALTERATION SUPERGENE DES PYROCHLORES.....</u> | <u>230</u> |
| <b>CONCLUSIONS GÉNÉRALES .....</b>                  | <b>235</b> |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>            | <b>238</b> |

# ***INTRODUCTION GENERALE***



# INTRODUCTION

## I- Généralités sur le niobium

Le niobium fut découvert en 1801 par Hatchett dans des minerais provenant d'Amérique du Nord (alors appelée aussi Columbia, d'où son nom de Columbium, encore en usage aux USA). Il fut ensuite, en 1844, isolé du tantale, par Heinrich Rose, qui le nomma Niobium, du nom de Niobé, fille de Tantale dans la mythologie grecque.

Niobium et tantale ont des propriétés chimiques semblables. Ils montrent une grande passivité vis-à-vis de la plupart des milieux chimiques agressifs, et donc une grande résistance à la corrosion. Le tantale, en particulier résiste à la plupart des milieux acides concentrés, excepté l'acide fluorhydrique.

|                | Numéro atomique | Poids atomique | Température de fusion | Densité |
|----------------|-----------------|----------------|-----------------------|---------|
| <b>Niobium</b> | 41              | 92.906         | 2468°C                | 8.6     |
| <b>Tantale</b> | 73              | 180.95         | 2996°C                | 16.6    |

*Tableau 1: Quelques données de base à propos du Nb et Ta.*

Le Niobium a en outre les propriétés physiques particulières suivantes:

- \* faible section de capture des neutrons thermiques: 1.1 barn/atome (contre 2 à 3 pour la plupart des aciers, et 22 pour le tantale).

- \* supraconductivité à partir de  $T < 9.2$  K, température la plus élevée de tous les métaux purs.

Ces caractéristiques spécifiques sont à l'origine de plusieurs utilisations spéciales du Niobium.

Sans se vouloir exhaustive, la description qui suit donne les principales utilisations du Nb:

- \* Dans l'industrie nucléaire, le niobium est utilisé pour le gainage des conduites de fluides caloporteurs des réacteurs à haute température. Dans ce cas, il est important que le métal soit particulièrement pur (en particulier pour sa teneur en tantale, dont le rayon de capture est élevé).

- \* En physique de laboratoire, le niobium est utilisé, sous forme d'alliage Nb-Ti, qui est supraconducteur à partir de 12 K, dans la fabrication de bobines électriques pour obtenir des champs magnétiques intenses.

- \* Nb est utilisé dans de très nombreux types d'aciers inox, auxquels il donne une meilleure stabilité à haute température (en particulier en soudure), et de meilleures qualités mécaniques. Il a aussi l'avantage d'être relativement léger par rapport aux autres métaux 'réfractaires'. Cette utilisation représente, dans l'exemple des USA, 82% de la consommation totale de niobium (données de L.D. Cunningham, USGS, pour 1995).

- \* Nb entre aussi, à plus forte teneur, dans la fabrication de superalliages, à base de Ni, Co ou Fe, utilisés en aéronautique (pièces de turbine de moteurs à réaction, travaillant à très haute température) et dans l'industrie spatiale. Dans ces applications, le niobium n'est pas introduit sous forme de métal pur, mais sous forme de "d'alliages" comme le ferroniobium obtenu directement dans le procédé métallurgique.

\* Nb est utilisé, sous forme de carbure NbC, en association avec les carbures de Ti et Ta, pour moduler les propriétés des carbures de tungstène à base de cobalt.

## **II- Les carbonatites: Roches à grandes potentialités minières.**

Le niobium provient essentiellement de gisements de pyrochlore associés à des carbonatites, et en particulier aux zones d'altération supergène développées sur ces roches. C'est le cas du gisement d'Araxa au Brésil, ainsi que de celui de Lueshe au Zaïre.

Bien que les pegmatites à colombo-tantalite apparaissent a priori comme une ressource possible de niobium, leur part dans la production mondiale de niobium est infime, d'autant plus que le tantale est essentiellement produit actuellement comme sous-produit de l'étain.

Le principal producteur de minerai de Niobium est le Brésil, grâce à ses gisements d'Araxa (Minas Gerais) et de Catalao (Goais), suivi par le Canada (mine Niobec, à Saint Honoré, Québec) (*Tableau 2*). Le Brésil contrôle de ce fait les prix et la nature des alliages du Nb du marché mondial. La communauté économique européenne est un grand consommateur du Nb (un tiers de la production mondiale) mais ses ressources en cet élément sont quasiment nulle (faibles ressources en Finlande). Comme bien souvent, la nécessité d'approvisionnement en Nb fut à la base de vaste programme de prospection, suivi par des études d'optimisation des méthodes de récupération.

| Pays              | Minerai (tonne) |       |       | Niobium métal (tonne) |       |       |
|-------------------|-----------------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|
|                   | 1993            | 1994  | 1995  | 1993                  | 1994  | 1995  |
| <b>Brésil</b>     |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Cb-Ta-lite</i> | 175             | 175   | 175   | 40                    | 40    | 40    |
| <i>Pyrochlore</i> | 22700           | 30700 | 36400 | 9540                  | 12900 | 15300 |
| <b>Canada</b>     |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Tantalite</i>  | 100             | 144   | 105   | 5                     | 7     | 5     |
| <i>Pyrochlore</i> | 5320            | 4130  | 5230  | 2390                  | 2310  | 2350  |
| <b>Zaïre</b>      |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Pyrochlore</i> | <b>780</b>      |       |       | <b>350</b>            |       |       |
| <b>Australie</b>  |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Cb-Ta-lite</i> | 395             | 700   | 900   | 50                    | 81    | 109   |
| <b>Nigéria</b>    |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Columbite</i>  | 40              | 30    | 30    | 17                    | 13    | 13    |
| <b>Rwanda</b>     |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Cb-Ta-lite</i> | 100             | 10    |       | 30                    | 3     |       |
| <b>Zimbabwe</b>   |                 |       |       |                       |       |       |
| <i>Cb-Ta-lite</i> | 94              | 7     | 7     | 14                    | 1     | 1     |
| <b>Total</b>      | 29800           | 36900 | 42900 | 12400                 | 15400 | 17800 |

*Tableau 2: Productions du Nb des principaux gisements dans le monde. Source: L.D. Cunningham, Columbium and Tantalum Minerals, Yearbook 1995, USGS.*

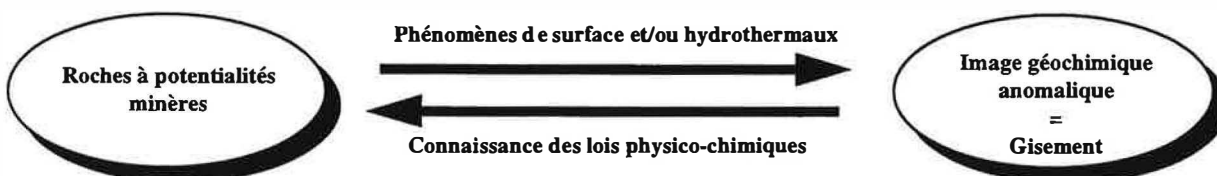
*Les données, concernant la Bolivie, la Chine, la Russie et la Zambie, qui produisent ou sont censées produire du Nb ou du Ta, n'étant pas considérées comme fiables, ne sont pas reportées. Pour la mine de Lueshe au Zaïre, nous n'avons que la dernière année de production, la mine est fermée depuis en raison de problèmes politiques.*

### III- Problématique et grandes orientations de recherche.

#### *Qu'est ce qu'un gisement?*

D'une manière générale un gisement peut être considéré comme un objet chimico-minéralogique anormalique ayant des relations strictes avec son environnement lithologique.

Plus particulièrement, la formation d'un gisement latéritique nécessite la superposition de conditions physico-chimiques et morpho-pédologique spécifiques. Dans de tels gisements, toute étude se base sur l'image minéralo-géochimique produite par les interactions fluide/roche dans des conditions supergènes:



#### *Quels sont les apports de la pétro-minéralogie et de la géochimie dans l'étude d'un gisement?*

La géochimie et la minéralogie s'appuient sur la connaissance de ces relations entre le gisement et son environnement lithologique:

- la détection des propriétés spécifiques de l'environnement lithologique d'un gisement contribue à la compréhension de sa genèse, et peut fournir de précieux outils de prospection dans des contextes géologiques similaires ou tout au moins partiellement comparable.
- la connaissance des lois physico-chimiques impliquées dans l'image géochimique permet plus ou moins facilement la démarche inverse. Bien entendu, pour permettre la transposition image minéralo-géochimique → phénomènes de surfaces et/ou hydrothermaux → roches mères, il est nécessaire de comprendre les mécanismes du devenir des minéraux et des éléments entre le site cristallochimique initial et le site final. Il est tout aussi nécessaire de connaître la nature génétique et texturale des associations chimiques et minéralogiques. Une étude géochimique et minéralogique sera d'autant plus significative qu'elle sera établie à différentes échelles et portant sur l'association d'éléments variés et à comportement géochimique contrasté.

Les complexes carbonatitiques donnent lieu (le plus souvent) à d'importantes mines à ciel ouvert en raison de leurs:

- potentialités à renfermer des minéraux valorisables tels que pyrochlore, apatite et minéraux de Terres Rares;
- grande vulnérabilité en conditions supergènes (solubilité des carbonates);
- grande puissance verticale conduisant à la formation in situ d'une importante couverture latéritique (> 50m d'épaisseur).

De tels gisements constituent une zone de mobilisation et de redistribution complexe des éléments chimiques.

*Remarque: On notera par ailleurs l'influence des conditions morpho-pédologiques sur la genèse des gisements liés aux carbonatites. Les grands gisements latéritiques sont localisés dans des zones climatiques (ou paléoclimatiques) favorables à la formation de concentrations supergènes: Les climats tropicaux (latérisants) à saisons contrastées et à forte pluviométrie conduisent à d'importantes altérations supergènes. La formation d'un gisement latéritique nécessite donc la superposition de conditions morpho-pédologique spécifiques.*



Le gisement qui a fait l'objet de notre étude est le gisement de Lueshe, exploité pour Nb dont le minéral porteur est le pyrochlore.

Le premier objectif de ce travail est d'apporter des réponses à un certain nombre d'interrogations posées par l'industriel (GfE Gesellschaft für Elektrometallurgie MBH) qui exploite ce gisement:

- comprendre la genèse de ce gisement afin de mieux localiser les zones minéralisées: répartition spatiale des zones à forte concentration en Nb;

- comprendre le comportement dynamique de plusieurs éléments chimiques (Nb, Terres rares, P...) lors des différents stades d'altérations en précisant:

- (1) les sites cristallochimiques primaires de ces éléments: sont ils dispersé au sein de la structure de minéraux majeurs par des substitutions diadochiques?, ou concentrés dans des minéraux propres?, ou encore adsorbé aux microfissures et aux interfaces des minéraux?;

- (2) leurs solubilités suite aux altérations hydrothermale et supergène des différentes phases minérales constitutives des roches mères;

- (3) leurs modalités de mobilité: transport particulière et/ou transport en solution;

- (4) leurs redistributions dans les différents horizons latéritiques: précipitation sous forme de minéraux secondaires suite à des changements physico-chimiques (pH, Eh, confinement de la solution, augmentation de la force ionique), ou encore adsorption sur les surfaces actives des argiles et des oxyhydroxydes de Fe, Al et Mn;

- définir les relations texturales entre le pyrochlore et les autres minéraux néoformés afin d'optimiser la méthode de concentration des minerais par flottation. En effet, tout procédé de valorisation est plus ou moins efficace suivant le minerai auquel il est appliqué. En particulier les mixtes minéralogiques qui réagissent plus ou moins bien au traitement. Ainsi vis à vis d'un traitement par flottation comme c'est le cas à la mine de Lueshe, un mixte pyrochlore-minéral néoformé par exemple flottera plus difficilement qu'un grain de pyrochlore pur ; de plus, si le pyrochlore est complètement enrobé par des phases secondaires, le grain mixte sera perdu avec les stériles. Il apparaît donc que l'optimisation d'un procédé de traitement passe obligatoirement par une meilleure compréhension des relations texturales des minéraux constitutifs du tout venant ou matière brute.

#### **IV- Plan du mémoire**

Cet mémoire s'articule autour de 6 chapitres:

Dans un premier temps nous décrivons le contexte géologique (**chapitre I**) de la mine de Lueshe, nous présentons ensuite brièvement les méthodes utilisées (**chapitre II**) dans le cadre de ce travail, pour décrire par la suite la géochimie et la minéralogie des roches fraîches (**chapitre III**) et des latérites (**chapitre IV**). Puis, nous présentons en détail le mode de formation de ce gisement en suivant le comportement de terres rares (**chapitre V**) et du Nb (**chapitre VI**) de puis le stade magmatique jusqu'au stade supergène via l'altération hydrothermale.

# ***CHAPITRE I***

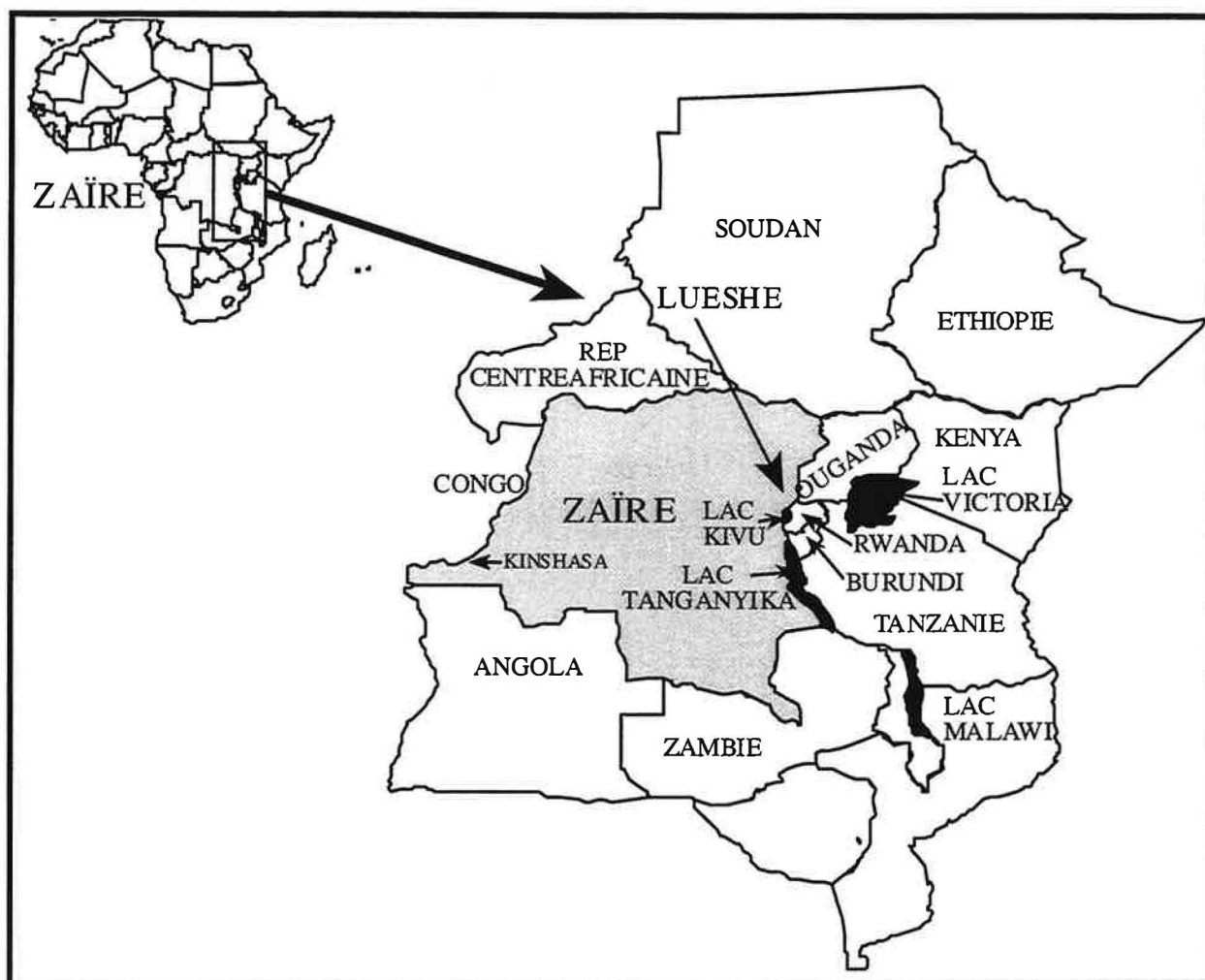
## ***CADRE GEOLOGIQUE***



## CHAPITRE I

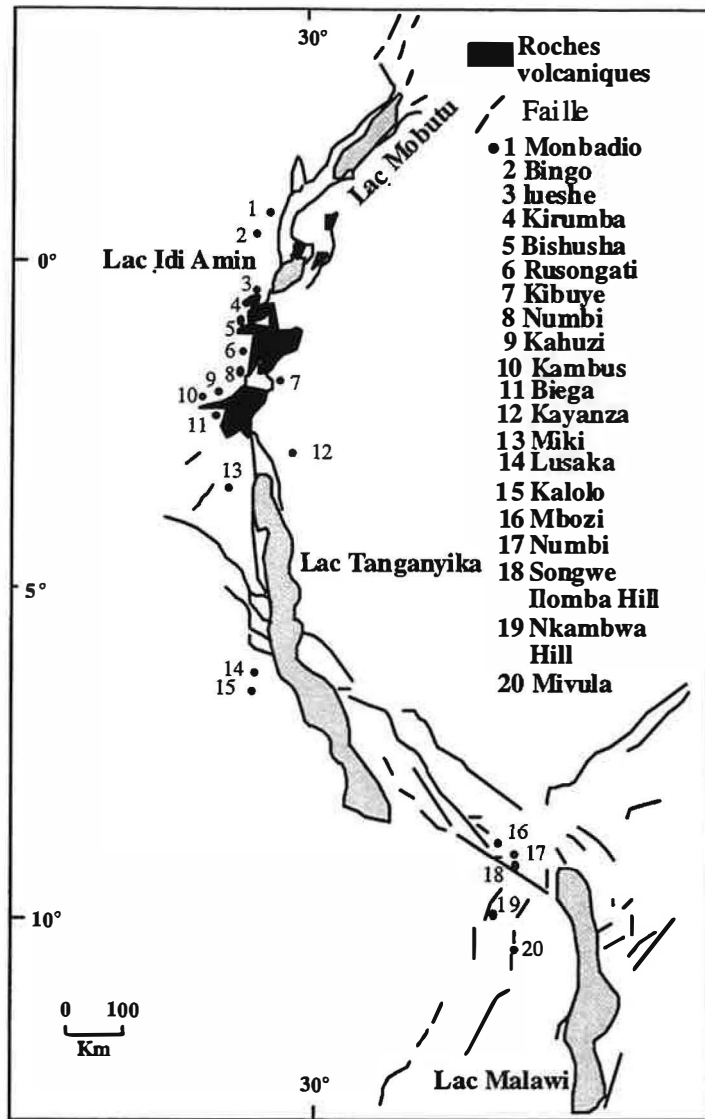
### CADRE GEOLOGIQUE

#### I- CADRE GEOLOGIQUE REGIONAL



*Figure I-1: Localisation géographique de la zone étudiée.*

Le complexe plutonique à syénite/carbonatite de Lueshe est situé au NE du Zaïre à 29° 7' Est et à 0° 59' Sud (**figure I-1**) dans les Monts Rwindi (De Bethune, 1949), à environ 40 Km au SW du lac Edward (Idi Amin) et à 70 Km au nord du lac Kivu. Il est traversé d'Ouest en Est par la rivière Lueshe qui a donné son nom au massif. Il fait partie de la vaste région interlacustre entre le lac Albert (Mobutu) au Nord et le lac Tanganyika au Sud (**figure I-2**), des complexes anorogéniques plutoniques et plutovolcaniques alcalins situés le long de la branche occidentale du rift Est Africain "Great Rift" (De Bethune, 1952; Lubala et al., 1985). Seul le complexe plutonique du Kayanza au Burundi est situé à l'Est du rift (Kampunzu et al., 1985).

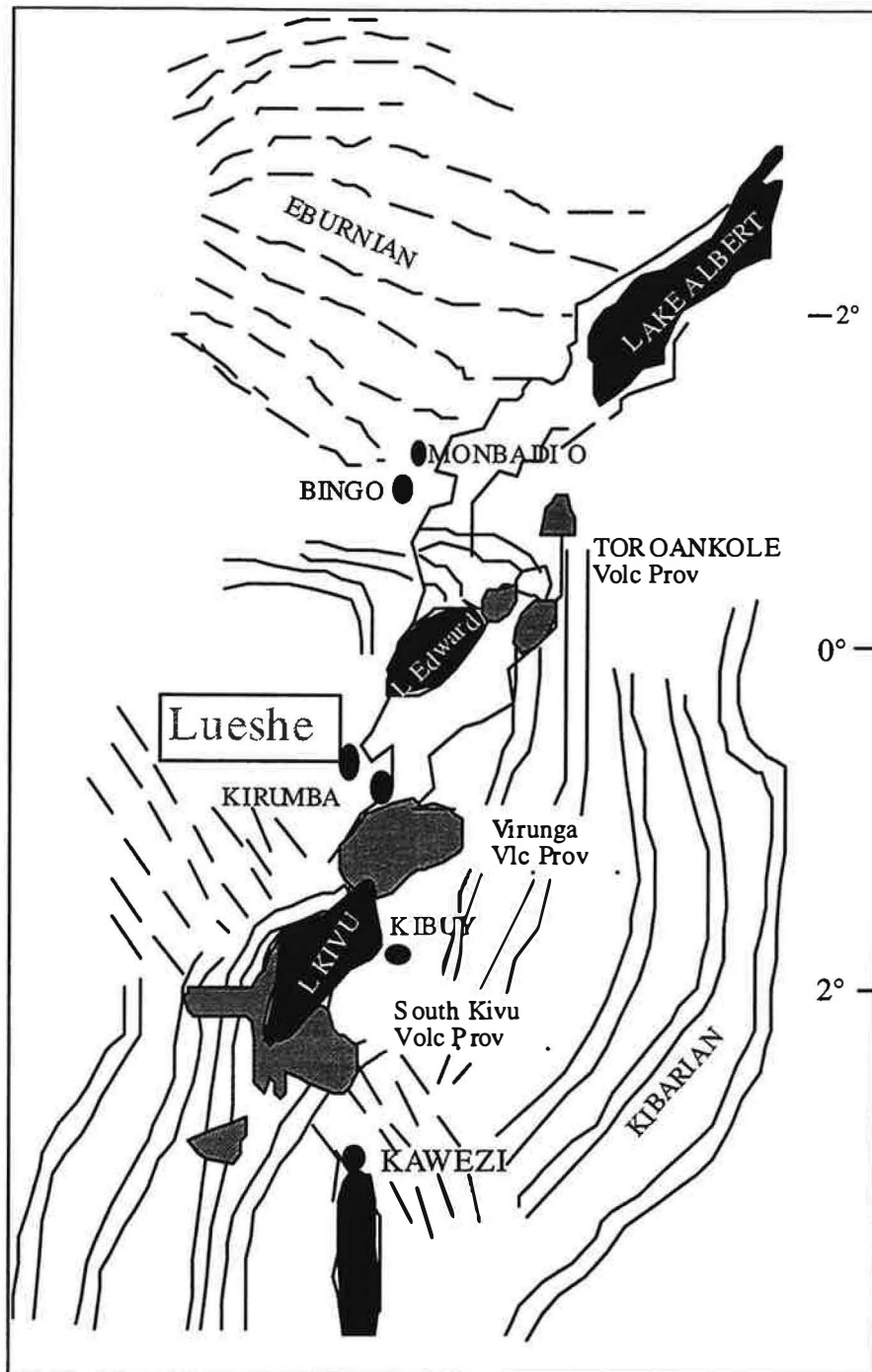


**Figure I-2:** Localisation des complexes alcalins anorogéniques de l'Est du Zaïre, du Rwanda et du Burundi.

En plus de la branche occidentale du rift Est Africain, la géologie régionale est caractérisée par deux ceintures mobiles entrecroisées (**figure I-3**). La ceinture la plus ancienne Eburnéenne (2100 MA - 1400 MA) est connue à l'est du Zaïre comme Ruzizienne ou Kibaliennne, elle est essentiellement orientée EW à NW-SE. La ceinture la plus récente (850 - 1400 MA) dont fait partie l'encaissant du complexe plutonique de Lueshe, est la ceinture Kibarienne ayant une direction principale NS.

Du point de vue lithologique, le Ruzizien est composé de deux séries: l'une comprenant des schistes graphiteux, des quartzites phylliteux, des quartzites, des arkoses, des micaschistes et des calcaires ; l'autre série constituée de conglomérats phylliteux, de quartzites, de schistes à chlorite, d'amphibolite et de schistes à biotite. Le Kibarien, nommé Burundien dans la région du Kivu et du Rwanda-Burundi, est principalement formé de dépôts pélitico-arénaux pouvant atteindre une épaisseur de 9000m. Des calcaires sont également présents. Le degré du métamorphisme est faible avec des transformations des pélites en ardoises et schistes à séricite et chlorite. Localement, on peut atteindre un degré plus élevé de métamorphisme avec biotite et muscovite. Les amphibolites (plutôt ortho-amphibolites) sont rares.

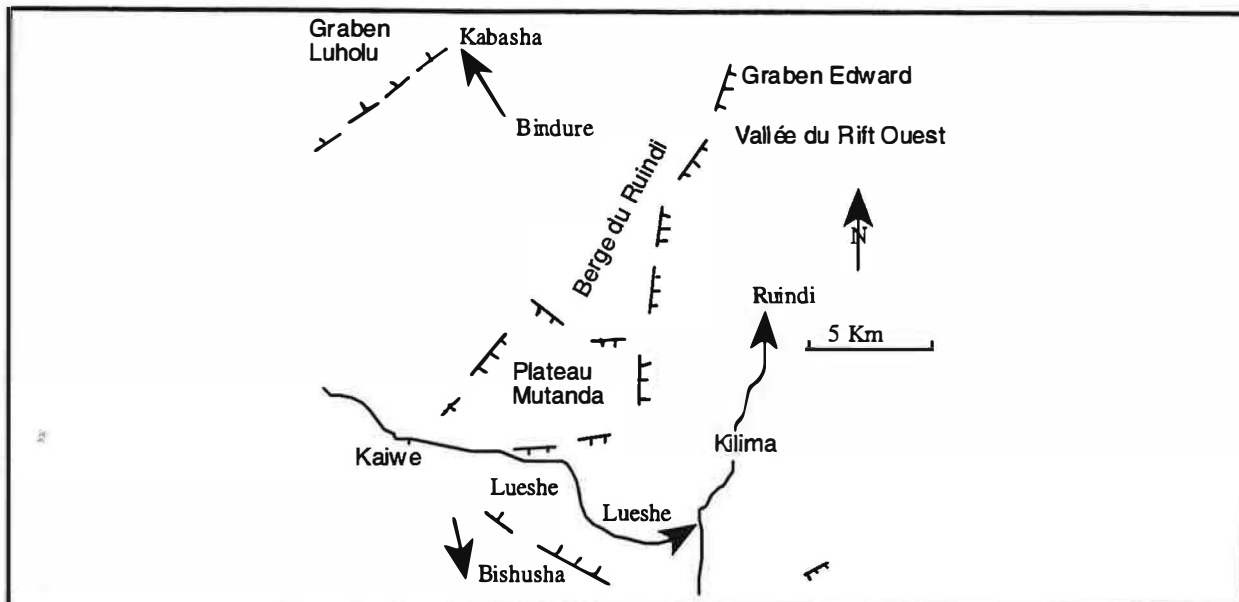
Selon Maravic (1983), le complexe de Lueshe ainsi que les complexes de Monbadio, Bingo, Kirumba, Kibuy, Kawezi et Karonge sont clairement reliés au rift et non aux deux ceintures mobiles (Antun, 1964; 1965a; 1965b).



**Figure I-3:** Carte géotectonique simplifiée du Nord du Zaïre, d'après Maravic (1989).

Les études géochronologiques de certains de ces complexes ont été essentiellement basées sur la méthode K/Ar. Les âges K/Ar sur biotite obtenues sur le complexe de Lueshe sont de  $516 \text{ Ma} \pm 26 \text{ Ma}$  (Bellon & Pouclet, 1980).

Structuralement, les montagnes Rwindi forment un horst dont les limites Est Ouest sont respectivement le graben d'Edward et le graben de Luholu (Bethune, 1952; Maravic, 1983). La zone de Lueshe est formée d'un bloc faillé intermédiaire, le plateau de Mutanda (Bitobitoba), et d'un bloc faillé descendu pendant légèrement vers l'est, la vallée de Lueshe (**figure I-4**). Le complexe à syénite/carbonatites de Lueshe est situé dans la zone fracturée entre ces deux blocs.



**Figure I-4:** Schéma structural simplifié de la région de Lueshe, d'après Maravic (1983).

Le complexe de Lueshe est un massif plutonique alcalin à structure annulaire subelliptique d'environ 3 Km NW SE et 2 Km NE SW (**figure I-5**), (Bethune, 1956; Maravic et al., 1989). Ce complexe est intrusif dans des terrains métamorphiques : micaschistes, quartzites et amphiboles d'âge Burundian (1100 MA). Il est composé d'un noyau central de syénite à cancrinite et de syénite à feldspaths alcalins, bordé par un croissant (200 à 600 m d'épaisseur) de carbonatite calcitique à grain grossier ou sövite. Cette sövite passe, près de certains contacts avec la syénite, à une carbonatite à grain plus fin et à structure le plus souvent rubanée appelée alvikite. Au Sud Est de la sövite affleure une carbonatite magnésienne ou bэфorsite.

Au sein du corps syénitique, au niveau de la colline de Butora, affleure la sövite, au nord de laquelle on peut observer une roche pyroxénitique en forme de croissant. Cette roche pyroxénitique se retrouve localement au nord du mont Mutoro.

Une subdivision pétrographique de la syénite, fondamentalement basée sur la nature des feldspaths et des feldspathoïdes, permet la distinction de plagiosyénites à cancrinite, de syénites sodiques et de syénites potassiques.

Par ailleurs des fénitisations sodiques (ou potassiques) d'intensité variable peuvent être observées au niveau de certains contacts carbonatites-roches encaissantes.

D'un point de vue économique, ce complexe est exploité pour le Niobium dont le minéral porteur est le pyrochlore. Les teneurs en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  varient entre 1% et 7%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , avec une teneur moyenne de 2,5%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , les réserves en minerai sont d'environ 8 millions de tonnes.

Le corps exploité sous forme d'une mine à ciel ouvert est la latérite développée sur la partie Sud de ce complexe. Cartographiquement la latérite est développée essentiellement aux dépens des carbonatites des monts Mutoro, Busoro et Lulime, avec des contributions plus ou moins marquées des roches qui les accompagnent: syénite, nodules (inclusions centimétriques à métriques) de composition fondamentalement silicatée qu'on retrouve à l'intérieur de la carbonatite, des pyroxénites et des fénites.

Au cours de cette altération météorique, sous un climat ferrallitisant et une érosion mécanique probablement limitée, une importante couverture d'altération (30 jusqu'à 150 m d'épaisseur) s'est formée. Dans ce contexte, sous des conditions d'hydrolyse, des éléments à mobilité réduite (Nb, Ti, Zr, REE, Al, Fe) se sont concentrés tandis que d'autres éléments (Ca, Na, Mg, Si, K..) ont été en grande partie lessivés.



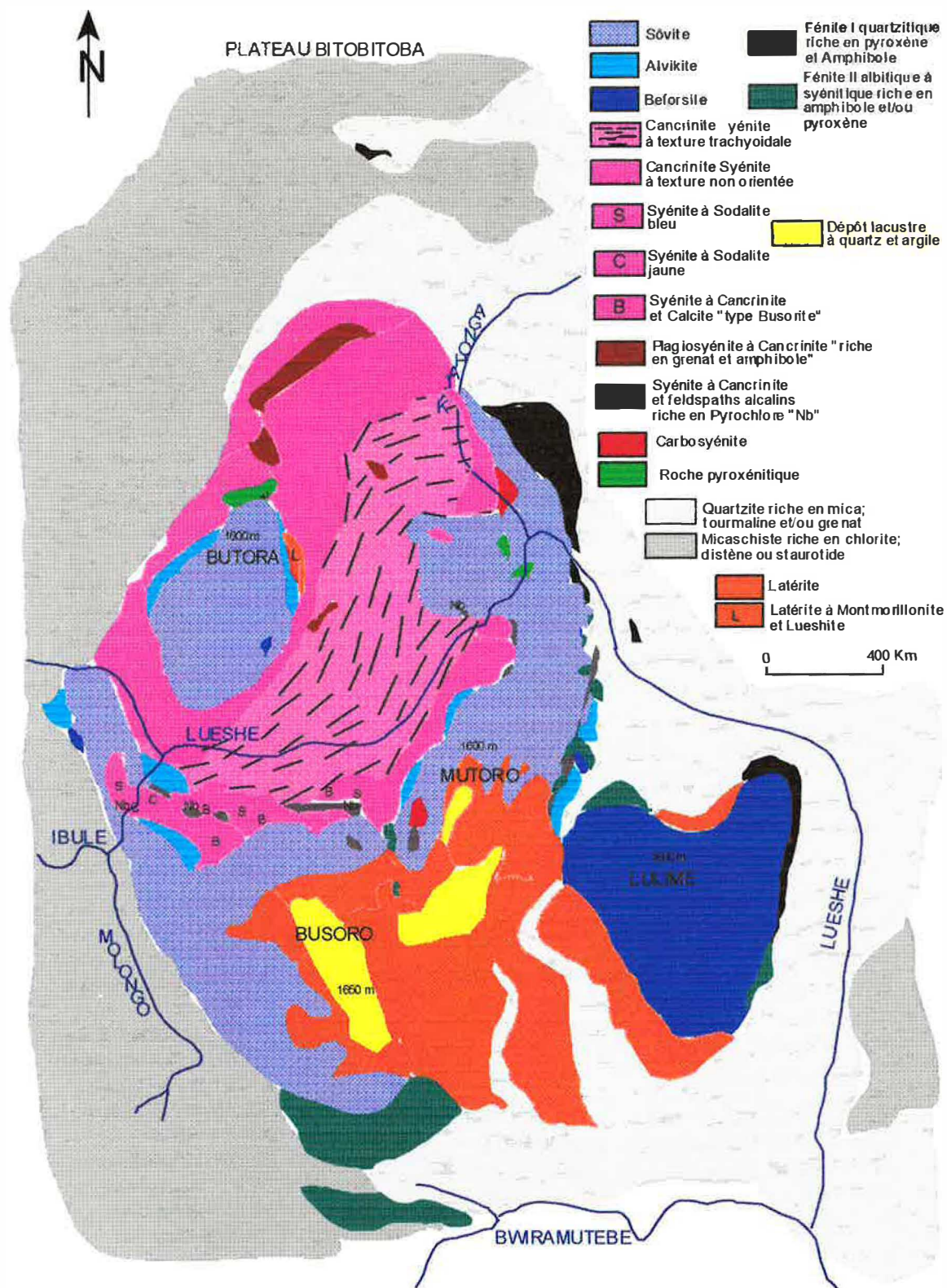


Figure I-5: Carte géologique simplifiée du complexe plutonique à cancrinite syénite/carbonatite de Lueshe.



## **II- DESCRIPTION DU PROFIL D'ALTERATION LATÉRITIQUE DE LUESHE**

Les nombreux sondages réalisés à la mine de Lueshe, ainsi que les travaux d'exploitation (fronts de taille et galeries de reconnaissance), ont mis en évidence une zonation minéralogique et géochimique verticale et horizontale. Cette zonation est liée à la fois à la différence d'altérabilité des minéraux primaires et aux variations dans la lithologie des roches parentales. La **figure I-6** montre un profil synthétique de la latérite de Lueshe. Lorsque le profil est complet, il peut atteindre 150 m de profondeur. Du bas vers le haut du profil on peut distinguer:

**0** - la roche mère: formée essentiellement par la sôvite avec des contributions plus ou moins marquées des roches qui l'accompagnent: béforsite, syénite, pyroxénite et fénites.

**1** - un faciès apatitique (10-20 m): il représente le faciès le moins transformé par l'altération météoritique. Après la dissolution de la calcite et la réduction de volume qui en résulte, une accumulation relative des minéraux primaires (apatite, pyrochlore, microcline, pyroxène) s'ensuit. Parmi ces minéraux l'apatite est largement majoritaire. Le passage de la roche parentale au minerai crandallitique sus-jacent (via le minerai apatitique) peut être graduel. On passe d'abord à (1) un minerai apatitique de couleur brun sombre à marron, où les pyroxènes sont partiellement conservés, puis (2) à un minerai apatitique (brun) où l'apatite et les feldspaths présentent des structures de dissolution, et (3) ensuite à un minerai apatitique dans lequel des minéraux de néoformation (crandallite, rhabdophane, minéraux du groupe de la kaolinite) commencent à apparaître.

**2** - un faciès crandallitique: ce minerai est caractérisé par la disparition de l'apatite, l'abondance de phosphates alumineux calciques du groupe de la crandallite, la présence de la kaolinite et de la goëthite. Des phosphates de terres rares (rhabdophane et monazite) sont également présents. Certaines zones hautement transformées renferment des phosphates alumineux: wavellite et variscite. Le minerai crandallitique est le plus riche en pyrochlore. Le passage du minerai apatitique au minerai crandallitique se caractérise par une chute du rapport Ca/Sr, qui est en relation avec le "relais" minéralogique: disparition de l'apatite/néoformation de la crandallite. Une subdivision, basée essentiellement sur les quantités relatives en argile et oxyhydroxydes de fer, permet la distinction de deux sous groupes de minerais:

- \* un minerai (brun, 6 à 15 m d'épaisseur) crandallitique riche en Fe (goëthite),

- \* un minerai (brun clair, 6 à 15 m d'épaisseur) crandallitique riche en Al (minéraux du groupe de la kaolinite).

Dans le profil latéritique, la succession de ces deux sous groupes de minerais est souvent répétitive.

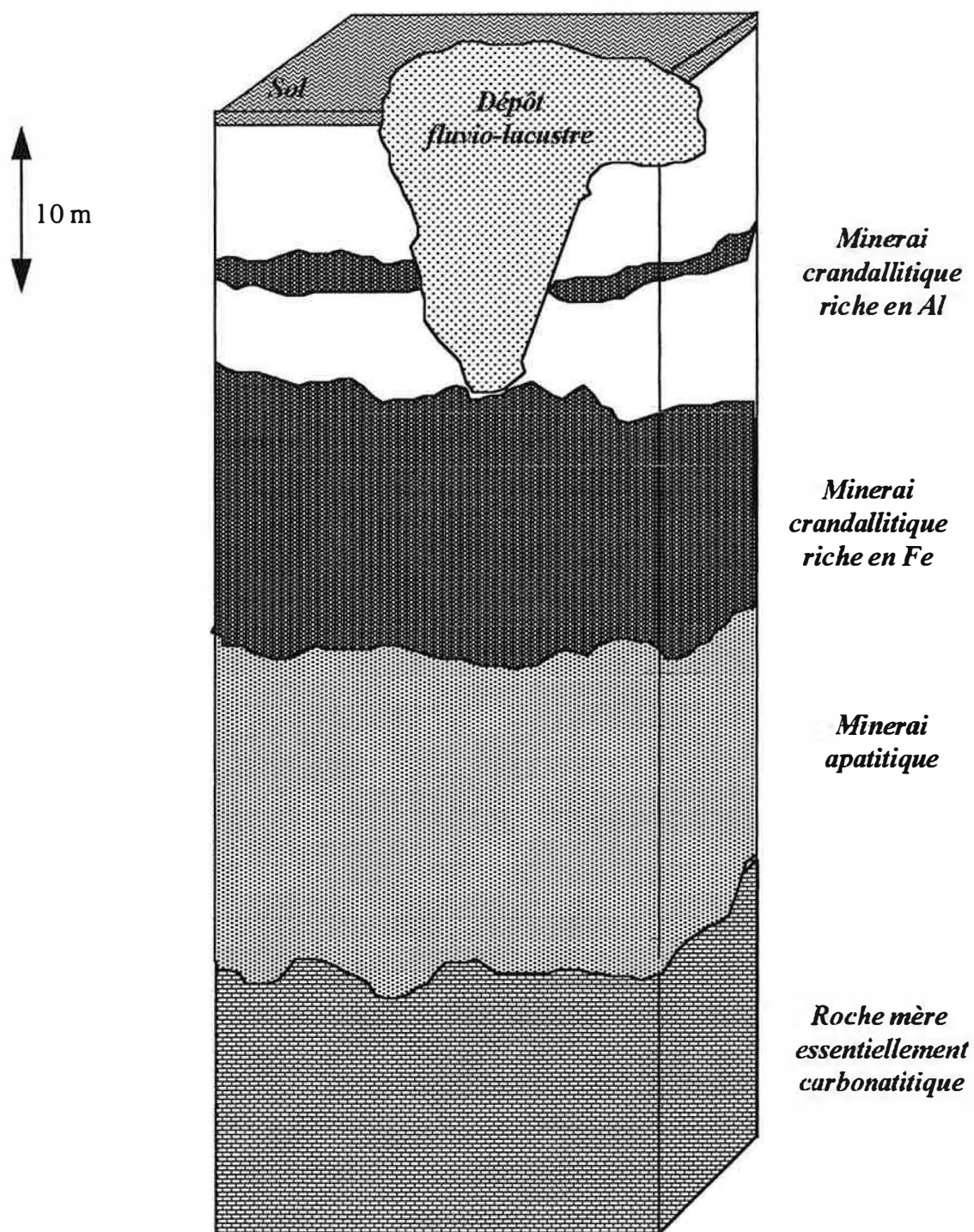
**3** - un sol assez typique des régions tropicales comprenant du haut vers le bas:

- \* un horizon centimétrique à matière organique abondante: feuilles et racines,

- \* un horizon argileux (30 cm) poreux et friable de couleur brun-jaune,

- \* un horizon (brun-rouge) à oxyde de fer (cuirasse), contenant occasionnellement des grains de quartz. Cet horizon comprend une zone plus sombre (marron) qui serait d'origine organique, dont l'épaisseur peut atteindre 60 cm.

- des dépôts fluvio-lacustres: dans certaines zones (sud de la colline Mutoro, colline de Busoro), le profil latéritique est partiellement érodé. Le remplissage des chenaux d'érosion est assuré par un dépôt fluovio-lacustre sous forme d'une matrice argileuse (gris-bleu) contenant des fragments subangulaires de quartz, feldspaths, ilménorutile, pyrochlore et zircon. L'épaisseur de ce dépôt varie de quelques mètres à une dizaine de mètres.



*Figure I-6: Profil synthétique de la latérite de Lueshe.*

# ***CHAPITRE II***

## ***MATERIEL ET METHODES D'ETUDE***



## **CHAPITRE II**

### **MATÉRIEL ET MÉTHODES D'ÉTUDE**

#### **I- INTRODUCTION**

Afin de caractériser la géochimie et la minéralogie des roches fraîches et des latérites, et de mieux comprendre les différents problèmes pétrologiques impliqués durant les stades magmatiques et les différents types d'altérations (hydrothermale et supergène), une approche multidisciplinaire a été réalisée.

Les méthodes "traditionnelles" d'analyse globale de roches (ICP, XRF, NAA) ont été combinées à d'autres techniques microanalytiques (microsonde, microscope électronique à balayage), spectroscopiques (infrarouge, cathodoluminescence) et thermiques (analyses thermiques différentielles). Des informations complémentaires, chimiques et texturales ont été obtenues en combinant des études microscopiques (optique et électronique) à différentes possibilités d'imagerie électronique et spectroscopique.

L'objectif de ce chapitre est de décrire les principales techniques utilisées dans la présente étude.

#### **II- ECHANTILLONS UTILISES**

Le matériel utilisé dans cette étude correspond à des échantillons de roches fraîches et de latérites. Les échantillons latéritiques proviennent de fronts de taille, de galeries de reconnaissance et de sondages réalisés à différents endroits de la latérite de Lueshe.

#### **III- REALISATION DE LAMES MINCES DANS LES LATÉRITES**

Pour étudier le chimisme et la texture des minéraux résiduels et secondaires, des lames minces ont été réalisées à partir d'échantillons latéritiques. Des petits morceaux poreux de latérite à structure  $\pm$  préservée sont imprégnés sous vide (à froid) avec un mélange résine-styrène. L'échantillon est placé dans un moule. Les quantités correctes de résine et de styrène sont mesurées en poids (styrène = 10% du poids de la résine), mélangées soigneusement puis versées sur l'échantillon. Le moule est placé ensuite dans l'unité d'imprégnation sous vide pour l'enrobage et l'imprégnation de l'échantillon. Le temps de l'imprégnation est d'environ 2 heures. Tous les pores se trouvant à la surface sont remplis de résine, ce qui renforce l'échantillon de latérite originellement fragile. Une attention particulière est portée au traitement mécanique (prépolissage et polissage) afin de minimiser les artefacts de préparation tels que les fissures ou les arrachements:

- pas de pressions élevées ou des grains abrasifs trop grossiers pour le prépolissage,
- la différence de la taille de grain entre deux étapes ne doit pas être importante,
- l'abrasif doit être ajouté dans les plus petites quantités possibles à des intervalles de temps les plus courts possibles,
- utilisation de lubrifiant à viscosité élevée pour éviter l'incrustation des particules abrasives dans l'échantillon.

#### **IV- SEPARATIONS DE MINÉRAUX**

A différents stades de notre étude, il s'est avéré nécessaire d'avoir des phases minérales pures à partir de la latérite et des roches fraîches. Les concentrations des minéraux recherchés (pyrochlore, apatite, calcite ...) ont été réalisées par des séparations magnétiques et densimétriques, suivies par un tri sous loupe binoculaire. Un contrôle de degré de pureté des échantillons séparés a été systématiquement effectué par diffraction des rayons X.

## **1- Préparation des échantillons**

### **A- Broyage**

Cette étape a concerné uniquement les échantillons de roches. Une étude en lame mince a permis une estimation de la granulométrie des minéraux à séparer. Après une première fragmentation (en morceaux centimétriques), les échantillons ont été réduits à une granulométrie millimétrique et infra-millimétrique par un broyeur à mâchoires.

*Remarque: Le broyage de roches totales a été effectué par un broyeur d'agate.*

### **B- Tamisage**

Pour optimiser les séparations densimétriques et magnétiques, les échantillons (latérite et roches broyées) ont été fractionnés en différentes classes granulométriques: 50-100 $\mu$ , 100-200 $\mu$ , 200-400 $\mu$  et > 400 $\mu$ .

## **2- Schémas de séparation**

### **A- Séparation électromagnétique**

Toutes les tranches granulométriques ont subi une séparation électromagnétique à différentes intensités magnétiques: 0.40 A, 0.75 A et 1.25 A. L'appareil utilisé est un électro-aimant du type Frantz Isodynamic.

### **B- Séparation densimétrique**

Les fractions obtenues après séparation électromagnétique ont subi une séparation densimétrique par liqueurs denses. Le bromoforme ( $d=2.89$ ) et la liqueur de Thoulet ( $d=3.25$ ) ont été utilisés. Les échantillons ont été divisés en trois classes densimétriques: <2.89, compris entre 2.89 et 3.25 et >3.25.

## **V- TECHNIQUES ANALYTIQUES**

### **1- Dosage des éléments majeurs et traces et Terres rares**

Les analyses des éléments majeurs, en traces et des terres rares dans les roches fraîches et la latérite ont été réalisés conjointement par fluorescence X (XRF) et par spectrométrie d'émission à source d'excitation plasma (ICP-AES) à l'Ecole des Mines de Saint Etienne.

#### **A- Analyse XRF**

L'appareil utilisé est un spectromètre à dispersion de longueur d'onde (WDS) Philips PW1404.

Le dosage des éléments traces a été établi sur des pastilles. Ces dernières sont préparées en pesant 10 g d'échantillon broyé et 3 g de cire Hoescht. Ce mélange est pressé dans un moule en acier pendant 10 secondes sous une pression de 20 tonnes.

Pour le dosage des éléments majeurs, on calcine 1g de poudre de l'échantillon pendant 2h à une température de 960°C. La perte au feu est calculée par différence de poids de l'échantillon avant et après chauffage. On mélange ensuite 0.3g de la poudre calcinée à 0.3g de nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) et 5.4g de tetraborate de lithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). La fusion de ce mélange est atteinte après 8 mn à une température d'environ 1100°C dans un four à induction. La coulée ainsi obtenue est versée dans une coupelle en platine de 30 mm de diamètre.

Du fait de la richesse de la plupart des échantillons en certains éléments réputés mineurs, un programme analytique spécifique a été développé pour analyser 15 éléments

majeurs: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SrO, BaO et Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La courbe de calibration a été établie à partir de mesures d'intensités de standards géochimiques classiques, auxquels ont été ajoutés trois standards préparés à partir d'oxydes purs: Zaïre 1, Zaïre 2, Zaïre 3. La composition de ces derniers est donnée dans le **tableau II-1**.

|                                    | <b>ZAIRE 1</b> | <b>ZAIRE 2</b> | <b>ZAIRE 3</b> |
|------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 26.18          | 19.63          | 32.73          |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 6.90           | 5.18           | 8.63           |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 8.80           | 6.60           | 11.00          |
| <b>MnO</b>                         | 0.137          | 0.103          | 0.171          |
| <b>MgO</b>                         | 9.01           | 6.76           | 11.26          |
| <b>CaO</b>                         | 9.51           | 7.13           | 11.89          |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 2.18           | 1.63           | 2.73           |
| <b>K<sub>2</sub>O</b>              | 0.95           | 0.72           | 1.19           |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 1.79           | 1.34           | 2.24           |
| <b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0.72           | 0.54           | 0.90           |
| <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 16.67          | 23.33          | 8.33           |
| <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | 6.67           | 13.33          | 3.33           |
| <b>BaO</b>                         | 3.33           | 4.33           | 1.66           |
| <b>CeO<sub>2</sub></b>             | 3.33           | 4.33           | 1.66           |
| <b>SrO</b>                         | 3.33           | 4.67           | 1.66           |

**Tableau II-1:** Composition (en pourcentage poids) des standards additionnels utilisés pour la calibration XRF.

## **B- Analyse ICP-AES**

L'appareil utilisé est un Jobin Yvon JY 70, qui comprend deux spectromètres, l'un simultané (JY32) pour le dosage des éléments majeurs et des traces (Al, Fe, Ti, Mn, Mg, Ca, Na, K, Li, Be, Nb, Y, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba), l'autre séquentiel (JY38P) pour le dosage de l'uranium, du thorium et des terres rares. Les solutions ont été préparées par attaque triacide (HCl-HNO<sub>3</sub>-HF) en bêcher Savillex. La précision (reproductibilité) de la mesure est de l'ordre de 1% sur le spectromètre JY32, et de 5% sur le spectromètre JY38. En raison des nombreuses interférences en spectrométrie d'émission des terres rares entre elles et avec les autres éléments métalliques (Fe, Al en particulier), mais aussi du fait de leurs faibles teneurs dans les échantillons, les terres rares sont séparées de la matrice sur des résines échangeuses de cations (Walsh et al., 1981). Une aliquote de la solution mère, précédemment employée pour le dosage des éléments majeurs et de certains éléments traces, est éluée sur une colonne de résine échangeuse d'ions.

## **2- Dosage des Terres rares par spectrométrie de masse à source d'excitation plasma (ICP-MS) et par activation neutronique (NAA)**

### **A- Analyse par ICP-MS**

L'ICP-MS est une technique d'analyse multi-élémentaire qui améliore la limite de dosage par un facteur de 10<sup>3</sup> (µg.l<sup>-1</sup>) par rapport à l'ICP-AES (mg.l<sup>-1</sup>). Elle est particulièrement adaptée pour l'analyse élémentaire et isotopique d'éléments en traces dans les solutions. En ICP-MS, les ions, générés à partir de la solution par la torche à plasma, sont séparés par un spectromètre de masse quadripolaire en fonction de leur rapport masse/valence. A la différence de l'ICP-AES, la préconcentration ou la séparation de TR n'est pas nécessaire en analyse ICP-MS. Deux modes analytiques peuvent être envisagés:

- une approche semi-quantitative par balayage des masses de 5 à 300: ce mode analytique permet d'identifier 70 éléments. Des teneurs de l'ordre du  $\mu\text{g.l}^{-1}$  sont détectées.

- une approche quantitative par calibration externe: en fonction des résultats obtenus en mode semi-quantitatif, il est possible d'obtenir une quantification plus fine par calibration externe multi-élémentaire. Le seuil de détection est inférieur au  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

Les analyses en ICP-MS de TR de quelques échantillons représentatifs ont été effectuées au Centre de Recherches Pétrologiques et Géochimiques (CRPG) de Nancy, alors que les analyses des solutions issues des attaques acides séquentielles ont été réalisées au Centre de la Géochimie de la Surface (CGS) à Strasbourg. Ces solutions ont été obtenues en suivant la procédure d'attaque sélective suivante:

- l'échantillon est d'abord pesé et étuvé pendant 12 heures à  $60^{\circ}\text{C}$ ,  
- la première étape consiste en une attaque de l'échantillon par l'acide acétique (HAc 1N)). Après agitation, le mélange acide-échantillon est laissé au repos pendant plusieurs heures. Il est agité ensuite pendant 10 mn environ puis centrifugé pendant 45 mn à une vitesse de 4000 tours/minute. Après centrifugation, on récupère le surnageant qui correspond au lessivat HAc, et un culot qui correspond au matériel résiduel non solubilisé par HAc. Ce culot est récupéré entièrement à partir du tube de centrifugation par un rinçage à l'eau déminéralisée, puis évaporé à sec,

- la deuxième étape est une attaque par HCl (1N) du résidu à HAc. La même procédure que celle de l'étape précédente est répétée afin de récupérer le lessivat à HCl et le résidu à HCl,

- la troisième étape correspond à la solubilisation du résidu de l'étape précédente par un mélange  $\text{HF}+\text{HNO}_3$ .

Pour les échantillons latéritiques, susceptibles de contenir de la matière organique, une attaque additionnelle à  $\text{HNO}_3$  a été insérée entre l'attaque à HCl et l'attaque à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$ .

Du fait de la grande sensibilité de l'ICP-MS, le détecteur ne pouvant pas analyser des concentrations élevées, certains échantillons latéritiques riche en TR ont nécessité de forts taux de dilution.

### **B- Analyse par NAA**

Seuls quelques échantillons représentatifs ont été analysés par activation neutronique (NAA) à l'Ecole des Mines de Saint Etienne. Cette méthode consiste en une irradiation de l'échantillon dans un flux de neutrons thermiques afin de générer des isotopes instables, qui se décomposent à des taux connus, liés à leurs durées de vie. Les produits de décomposition comprennent des rayons gamma dont l'énergie est caractéristique de chaque isotope. L'appareil d'activation neutronique mesure simultanément les intensités de pics à partir du spectre des rayons gamma de l'échantillon, sans séparation radiochimique, par un détecteur Ge. Les éléments analysés par cette méthode regroupent Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Rb, Sr, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U. On peut remarquer que certaines TR (par exemple Pr, Dy et Er) ne peuvent pas être analysés par NAA, à cause de la courte durée de vie de leurs isotopes. La limite de détection des éléments est variable d'un élément à un autre, elle est de 0.5 ppm pour La et de 0.02 ppm pour Eu.

## **VI- AUTRES APPAREILLAGES UTILISES**

### **1- Techniques microanalytiques**

#### **A- Microscope électronique à balayage**



Le microscope électronique à balayage (MEB) constitue un outil incontournable pour l'étude des minéraux et des roches. Il est particulièrement adapté aux études des latérites dans lesquelles la taille, souvent très réduite des minéraux, couplée à une complexité de texture, rend les observations au microscope optique difficiles voir impossibles. Le MEB nous a permis (1) d'identifier les minéraux (analyses qualitatives), (2) d'étudier leurs textures et leurs structures internes (imagerie X et électrons rétrodiffusés) et (3) il a constitué de ce fait un guide pour les analyses quantitatives par microsonde.

Le principe du MEB repose sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons. Cette interaction génère plusieurs types d'émissions électroniques (électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger) et radiatives (photons: X, visibles, ultra-violet, infrarouge ).

#### **a- Les électrons secondaires**

Les électrons secondaires ont une énergie faible par rapport au rayon incident, et ne sont pas caractéristiques de la cible, en revanche, ils donnent des renseignements sur l'état de surface de l'échantillon. Toute irrégularité superficielle va induire une variation du courant d'émission secondaire, et se traduira dans l'image obtenue par un contraste topographique.

#### **b- Les électrons rétrodiffusés**

Comme leur nom l'indique, les électrons rétrodiffusés correspondent aux électrons du faisceau primaire ayant été renvoyés par la cible sans perte significative d'énergie. Ils sont caractéristiques du numéro atomique moyen  $Z (\bar{Z})$  de la zone balayée. Les variations du coefficient de rétrodiffusion provoquent un contraste à l'écran entre les éléments de  $\bar{Z}$  faibles (très absorbants) apparaissant sous forme de zones sombres et les éléments de  $\bar{Z}$  élevé (peu absorbants) se présentant sous forme de zones claires. Ainsi les électrons rétrodiffusés peuvent être utilisés:

- pour une recherche de minéraux contenant des éléments lourds, comme les terres rares, qui sont souvent de petite taille, et qui ne représentent que de faibles proportions de la composition modale des roches.

- pour révéler les structures internes des minéraux (zones de croissance, frange réactionnelle, inclusions solides), de même que leurs relations texturales.

#### **c- Le rayonnement X**

Le MEB peut être couplé à un spectromètre à sélection d'énergie, qui capte les photons X émis par l'échantillon. Ce spectromètre permet d'obtenir:

- des analyses ponctuelles qualitatives: les spectres réalisés visualisent l'intensité relative des raies d'émissions caractéristiques des éléments chimiques constitutifs de la zone analysée ( $1 \mu^3$ ). Ces analyses permettent la détermination de la nature de minéraux.

- des analyses semi-quantitatives: par comparaison des valeurs obtenues sur l'échantillon avec des données de référence, en tenant compte d'une correction de type ZAF. Le seuil de détection de ce genre de spectromètre est de l'ordre du %.

- imagerie X de répartition d'éléments: ces cartes d'éléments permettent de visualiser des variations subtiles de compositions chimiques au sein et/ou entre les minéraux. Ces textures et structures ainsi obtenues peuvent être non apparentes en imagerie des électrons rétrodiffusés.

L'appareil utilisé est un MEB JEOL JSM840 (Ecole des Mines de Saint Etienne) couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie MICROANALYSEUR TRACOR TN 5500. Les échantillons utilisés sont de plusieurs types: des lames minces polies de latérites et roches, des grains de minéraux montés sur résine ou un adhésif double face, et des petits volumes de latérites à texture conservée. Avant observation au MEB, et pour assurer la conductivité électrique superficielle, tous les échantillons ont été métallisés, soit au carbone,

soit à l'or. Ce dernier présente l'avantage d'améliorer la qualité des images, par contre il n'est pas recommandé dans le cas des analyses chimiques qualitatives. En effet, et contrairement au carbone, les raies d'émission de l'or masquent celles de beaucoup d'autres éléments chimiques.

## **B- Microsonde**

Les microanalyses quantitatives des éléments constitutifs des minéraux ont été obtenues par microsonde CAMEBAX (Université de Paris VI), après métallisation des échantillons (lames minces et section polies) au carbone.

Les points des analyses (analyse ponctuelle et traversée) étaient le plus souvent combinés aux informations texturales obtenues préalablement par microscopie optique et électronique.

Les conditions analytiques pour la plupart des minéraux sont les suivantes: tension d'accélération des électrons de 15 kV, sonde focalisée avec une surface échantillon irradié de  $1\mu\text{m}^2$ , temps de comptage de 20s. Dans de telles conditions, la limite de détection était de l'ordre de 0.01%.

Les carbonates de terres rares hydratés (ancylite), les fluorcarbonates de terres rares (parisite, synchisite), ainsi que les minéraux hydratés (crandallite, millisite, jarosite....), deviennent instables sous un faisceau électronique focalisé. Par conséquent, et afin d'éviter les erreurs analytiques induites par les problèmes spécifiques (déshydratation, augmentation locale de la température, variation de la conductivité superficielle) posés par ce type de minéraux, les analyses ont été effectuées en défocalisant la sonde (surface bombardée de  $10\mu\text{m}^2$ ), en optimisant le temps de comptage et parfois en déplaçant l'échantillon sous le faisceau.

## **2- Spectroscopie Infrarouge**

### **A- Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IRTF est une technique analytique permettant le calcul d'un spectre d'absorption infrarouge (IR) à partir de la transformée de Fourier d'interférogrammes. Avec les spectromètres IRTF, les résultats sont plus reproductibles et la sensibilité est accrue par rapport aux appareils dispersifs et à réseau de l'ancienne génération. Outre les nombreux avantages de la spectroscopie IRFT (haute résolution, amélioration du rapport signal/bruit de fond, traitement mathématique des spectres), cette méthode offre des possibilités de couplages avec d'autres techniques analytiques, comme la chromatographie ou l'analyse thermique.

La spectroscopie infrarouge permet de multiples possibilités d'étude de roches et de sols comme les caractérisations qualitatives des minéraux et de leurs substitutions ainsi que les caractérisations quantitatives des mélanges naturels de minéraux.

Le principe de la spectroscopie IR repose sur l'interaction d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine IR avec la matière ( $10000\text{-}50\text{ cm}^{-1}$  : proche infrarouge, infrarouge moyen et infrarouge lointain). Dans l'infrarouge moyen ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) seuls les modes de vibration présentant une variation de leur moment dipolaire sont actifs. Les énergies de vibrations ( $h\nu$ ) de molécules et des groupements atomiques sont comprises dans la gamme d'énergie du rayonnement IR. Lorsqu'il y a égalité entre l'énergie de ces vibrations et l'énergie ( $h\nu$ ) du rayon IR, la loi de Bohr ( $\Delta E = E' - E = h\nu$ , où  $E$  est l'état quantique initial, et  $E'$  est l'état quantique excité) est satisfaite, et l'énergie du rayon incident est absorbée (si  $E' > E$ ). Ainsi, un spectre IR présente des domaines spectraux manquants appelés: bandes d'absorption. Du fait de la spécificité de cette absorption d'un groupement d'atomes donné ainsi que de son environnement, le spectre d'absorption devient alors la véritable carte d'identité du produit.

L'appareil utilisé en transmission est un DIGILAB FTS 40 (sous Unix), avec un détecteur DTGS. Les échantillons sont broyés avec une granulométrie inférieure à  $2,5\text{ }\mu\text{m}$ ,

celle-ci a été contrôlée par MEB (JEOL JSM80). Du fait de la grande intensité d'absorption, l'échantillon broyé est dilué dans le bromure de potassium (KBr), ce dernier est inactif dans la gamme de longueurs d'ondes utilisées. La dilution est réalisée en pesant 10 mg (avec une précision de  $10^{-4}$  g) d'échantillon broyé et 600 mg de KBr (broyé et étuvé à 105°C). Pour obtenir des pastilles, on presse 150 mg de ce mélange dans un moule en acier pendant 2 mn, sous une pression de 10 tonnes.

Pour le couplage avec l'analyseur thermique, On utilise le compartiment gaz, accessoire du spectromètre FTS 40 de DIGILAB (UNIX). Celui-ci comporte une cellule thermostatée de 10 cm de longueur, des lignes de transfert thermostatées ainsi qu'un détecteur DTGS. La cellule est balayée en permanence par les gaz issus de l'analyseur thermique. Le domaine spectral s'étend de 4000 à 700  $\text{cm}^{-1}$  (à cause de la résistance des fenêtres à la chaleur) Un logiciel approprié permet l'acquisition permanente des spectres (environ un spectre/seconde).

L'appareil utilisé en absorption du solide sous forme de pastille de bromure de potassium en mode transmission ou en réflexion diffuse avec l'accessoire de HARRICK est un FTS185 de DIGILAB (DOS), dans un domaine spectral de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Cette dernière technique utilisée directement sur les poudres permet, outre la rapidité, d'acquérir un spectre sur un matériau n'ayant pas subi les préparations du pastillage ainsi que ses conséquences néfastes sur des changements éventuels de phases dus aux fortes pressions. De plus, la non (ou faible) dilution avec le bromure de potassium (1 partie pour 6) permet une meilleure détection de produits mineurs. Toutefois, la réflexion diffuse est peu recommandée pour l'analyse quantitative.

Les spectres représentent la moyenne de 32 balayages entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La reproductibilité de l'acquisition a été contrôlée par plusieurs mesures sur le même échantillon. Le traitement et la présentation des spectres ont été réalisés par le logiciel GRAMS.

### **B- Couplage spectroscopie IRTF-Analyse Thermique**

Le couplage spectroscopie IRTF-analyse thermique permet de mettre en évidence l'évolution d'un échantillon dans le temps, dans des conditions thermiques prédéfinies et sous atmosphère contrôlée, ainsi qu'une analyse par infrarouge des gaz issus de l'analyseur thermique.

L'analyseur thermique utilisé est un DSC 111 de SETARAM permettant (1) des analyses thermogravimétriques: variation de masse en fonction de la température ou du temps (programme linéaire de température), (2) des mesures d'enthalpie: transformations qui absorbent (fusion) ou libèrent (cristallisation) de l'énergie. Dans un premier temps, une montée en température de 20°C/mn a été utilisée afin de mettre en évidence les variations d'enthalpie. Mais pour des mesures plus précises, il a été nécessaire de travailler à une vitesse plus lente (10°C/mn) pour assurer un bon équilibre thermique au sein de l'échantillon. La montée en température a été effectuée de la température ambiante jusqu'à 800°C, le gaz de balayage est l'argon. Toutefois, il faut signaler que la mise en place de chemises de protections en quartz pour l'analyse calorimétrique influe sur la température exacte du phénomène (retard de transfert thermique). Les conditions opératoires pour l'analyse des gaz par infrarouge sont : la résolution est de 8  $\text{cm}^{-1}$  avec 4 balayages et la thermostatisation de la ligne de transfert est à la température de 150°C et celle de la cellule à 180°C.

### **3- Cathodoluminescence**

Comme son nom l'indique, la cathodoluminescence (CL) vise à enregistrer les différences de couleur et de luminescence visibles suite au bombardement d'un échantillon par un faisceau électronique. De très faibles variations de composition chimique dans un minéral donné, indécélables en microscopie optique voire même en microscopie électronique,

peuvent entraîner des différences significatives de l'émission CL. Ces différences peuvent être enregistrées au microscope électronique à balayage (MEB) sous forme d'images et de spectres. Il est ainsi possible (1) de détecter des zonations liées à la croissance et/ou à l'altération de certains minéraux, (2) de localiser et d'identifier leurs impuretés et (3) d'étudier leurs relations texturales.

Les observations et les analyses spectrales par CL ont été réalisées à l'Université de Paris VI au Laboratoire du Service Commun de Microscopie Electronique des Sciences de la Terre.

Les contrastes de couleur et d'intensité lumineuse ont été observés grâce à un appareillage de CL à cathode froide de type Technosyn Mark II monté sur un microscope optique. Les minéraux ont ensuite été étudiés au MEB en imagerie électronique. Afin de préciser la nature des éléments activateurs de la luminescence, des analyses spectrales ont été menées à l'aide d'un système d'étude comprenant un MEB Jeol JSM 840A équipé d'un appareillage de CL qui récupère les émissions photoniques générées par le bombardement électronique du MEB sur l'échantillon. Ce système comprend un miroir parabolique collecteur, une lentille de silice fondue qualité UV, un spectromètre H 10 UV Jobin et Yvon et une deuxième lentille condenseur devant le photomultiplicateur Hamamatsu R 636 AsGa.

Les conditions d'expérimentation sont les suivantes: le diaphragme de 1 mm, la fente de 1 mm, la tension d'accélération de 25 kV et l'intensité du courant de  $2.10^{-9}$  A. La gamme de longueurs d'ondes des spectres enregistrés est comprise entre 200 et 900 nm. Les spectres bruts, c'est à dire non lissés et non corrigés de la réponse de l'appareil, ont été décomposés en courbes gaussiennes par la méthode des moindres carrés à l'aide du logiciel IGOR. La décomposition de spectres permet d'identifier les éléments activateurs de la luminescence grâce à leurs raies caractéristiques d'émission CL.

***CHAPITRE III***

***GEOCHIMIE***

***ET***

***MINERALOGIE***

***DES***

***ROCHES FRAICHES***



# GÉOCHIMIE ET MINÉRALOGIE DES ROCHES FRAÎCHES

### I- Introduction

Les complexes carbonatitiques sont la principale source de Nb et de terres rares. Cet intérêt économique, conjugué à celui académique, a favorisé le développement de récents travaux de recherche. La littérature substantielle dans ce domaine a mis en évidence la grande variabilité chimique et minéralogique des carbonatites rendant le terme de "composition chimique moyenne de carbonatite" plus large et soulevant en même temps de multiples questions génétiques.

#### **1- Définition**

Les carbonatites sont des roches intrusives ou extrusives contenant au moins 50% de minéraux carbonatés (Streckeisen, 1980 ; Le Maitre et al., 1989 ; Woolley & Kempe, 1989). Selon la nature des minéraux carbonatés, les carbonatites sont subdivisées en carbonatite à calcite (sövite et alvikite), carbonatite à dolomite (béforsite), carbonatite à ankérite (rauhaugites) etc (Woolley & Kempe, 1989). Si les minéraux carbonatés n'ont pas été identifiés on parle de calcio-carbonatite (plus de 80 % en poids de CaO), magnésio-carbonatite ( $MgO > FeO + Fe_2O_3 + MnO$ ), ferro-carbonatite ( $MgO < FeO + Fe_2O_3 + MnO$ ) (Bowden, 1985 ; Woolley, 1989) et natrocarbonatite (carbonatite riche en alcalin: Na et K). Les natrocarbonatites (Du bois et al., 1963) sont très rares, elles n'ont été observées que sous forme de roches extrusives liées au volcanisme (Peterson, 1990). Elles sont considérées par certains auteurs comme le produit d'une cristallisation fractionnée de sövite anhydre riche en fluor (Heinrich, 1966, Gittins 1989). Les carbonatites peuvent engendrer des transformations métasomatiques sodiques et potassiques des roches encaissantes (Dawson, 1962).

#### **2- Les roches associées aux carbonatites**

Les carbonatites sont généralement associées à des roches alcalines, le plus souvent sous forme de complexe intrusif annulaire (Heinrich, 1966 ; Le Bas, 1977). Les carbonatites considérées comme les roches les plus jeunes, occupent le centre des complexes. La séquence complète des roches alcalines associées aux carbonatites peut être composée par:

1- des roches ultramafiques riches en minéraux ferro-magnésiens tels que pyroxènes, micas, péridots, accessoirement accompagnés par la magnétite, la pérovskite et l'anatase. Habituellement, ces roches sont les premières à se mettre en place avant les ijolites (Le Bas, 1977).

2- des roches ijolitiques formées de clinopyroxènes, de feldspathoïdes et de minéraux accessoires. Elles sont appelées "melteigites" quand la proportion de la néphéline est  $\leq 50\%$  de la roche, ou "urtites" lorsque la néphéline dépasse 70% de la roche. Les compositions intermédiaires sont englobées sous le terme "ijolite". La mise en place des ijolites est généralement antérieure à celle des syénites.

3- des syénites, dans lesquelles on distingue (1) des syénites alcalines formées de feldspaths alcalins et de minéraux mafiques (biotite et pyroxène), (2) des syénites à néphéline, feldspaths alcalins et minéraux mafiques et (3) des trachytes et des phonolites.

#### **3- Les relations entre les complexes carbonatitiques et les roches encaissantes**

La mise en place des complexes carbonatitiques est le plus souvent accompagnée par des transformations métasomatiques des roches des complexes et des roches encaissantes. Ces processus sont désignés sous le terme de fénitisation (Brögger, 1921). Les fluides fénitisants

sont caractérisés par leur richesse en éléments alcalins et en volatiles. Leur origine est attribuée à des fluides résiduels issus de magmas parentaux variables: carbonatitique (Brögger, 1921), ultramafique alcalin (Ferguson et al., 1974), mafique ou encore felsique sous-saturé (Adamson, 1944). Les auréoles de fénitisation sont minéralogiquement variables suivant les complexes (Borodin & Pavlenko, 1974). Selon les transformations minéralogiques dominantes on parle de phlogopitisation, de carbonatation (von Eckerman, 1948), de néphélinisation (Le Bas, 1977), de zéolitisation (Erickson & Blade, 1963), de feldspathisation (Mc Kie, 1966) et d'aegyrinisation (Tuttles & Gittins, 1966). Les fénitisations peuvent être composites sous forme de plusieurs auréoles chimiquement variables et chronologiquement différées.

#### **4- Origine**

##### **A- Répartition temporelle**

La genèse des complexes carbonatitiques est étalée dans le temps. Les plus vieilles carbonatitiques seraient d'âge archéen (Patchett et al., 1981 ; Larsen et al., 1983), mais les datations révèlent surtout des âges protérozoïques (Russell et al., 1954 ; Heinrich, 1966 ; Herz, 1977). Les carbonatites les plus jeunes sont récentes et correspondent aux laves de l'Oldoinyo Lengai, situé en Tanzanie (Dawson, 1962 ; Heinrich, 1966).

##### **B- Répartition spatiale**

Les carbonatites sont associées aussi bien à des régions intra-plaques (océanique et continentale) (Bonin & Lameyre, 1978) qu'à des ceintures orogéniques et à des marges passives et actives (Black et al., 1985 ; Woolley & Vartiainen, 1974 ; Woolley, 1989). Le contrôle structural de la mise en place des complexes carbonatitiques a été mis en évidence par de nombreux auteurs (Bailey, 1964 ; Bowden, 1985 ; Woolley, 1989). Il est généralement admis que leur mise en place est liée à un stade de pré-rifting.

##### **C- Hypothèses pétrogénétiques**

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer l'association carbonatite-roches alcalines. Les processus invoqués, souvent incompatibles entre eux, vont de l'assimilation magmatique de roches carbonatées, à imiscibilité entre un liquide silicaté et un liquide carbonaté (Le Bas & Handley, 1979 ; Hamilton et al., 1979 ; Freestone & Hamilton, 1980 ; Bowden, 1985), en passant par le métasomatisme alcalin de roches silicatées pendant la différenciation d'un magma ultrabasique intrusif dans le socle (Borodin & Pavlenko, 1974), les effets thermiques du manteau (Gass, 1970, Wyllie & Huang, 1975 ; Bell & Blenkinsop, 1987), ou la cristallisation fractionnée à partir d'un magma parental silicaté et alcalin riche en CO<sub>2</sub> (Sørensen, 1974), une diversité elle-même bien problématique. En se penchant sur ces modèles on peut dégager néanmoins deux tendances générales: l'une cogénétique, admettant une différenciation d'un magma primaire silicaté riche en carbonate ; l'autre envisageant la coexistence de magmas différents ayant des sources indépendantes.

## **II- Description pétrographique du complexe de Lueshe**

### **1- Les sövites**

Les carbonatites à calcite (sövites) affleurent dans la partie centrale du complexe. Elles ont une granulométrie grossière (0.5 mm à 1 cm) (**figure III-1A**). Elles sont constituées essentiellement de calcite (50 à 80%) accompagnée accessoirement par du pyroxène, de l'apatite, des feldspaths, du pyrochlore, de la biotite et de la pyrite. Certaines carbonatites (alvikites) provenant de zones de contacts carbonatite-syénite ont une granulométrie plus fine. Ces roches à structure souvent rubanée (couche sombre de 1 à 2 cm) sont riches en pyroxène, apatite, pyrochlore et parfois amphibole. Dans les sövites, les feldspaths sont majoritairement

des feldspaths potassiques (microcline), mais l'albite est également présente. Les cristaux de feldspaths se présentent sous forme de grains isolés ou encore sous forme d'agrégat d'une taille de 2 à 3 mm. Les aegyrines se présentent eux aussi suivant deux modes de distribution spatiale (isolés ou en agrégats). Dans certains échantillons de sövites, les pyroxènes sont plus abondants, et peuvent atteindre 40 % de la composition modale de la roche. Les apatites se présentent sous forme de larges grains arrondis, contenant des inclusions de calcite. Les cristaux subautomorphes de pyrochlore (0.1-2 mm) sont parfois zonés et renferment de manière quasi-constante des inclusions de calcite et d'apatite.

L'étude pétrographique réalisée à différentes échelles, montre que certaines sövites sont hydrothermalisées (Cf chapitre V). Les veines hydrothermales contiennent un fluorocarbonate de Sr et de TR (ancylite-(Ce)), de la célestite ( $\text{SrSO}_4$ ), de la strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ), de la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) et un silicate de fer qui serait de la fayalite.

## **2- Le groupe des béforsites**

Les carbonatites à dolomite affleurent dans la partie SE (**figure I-5**) du complexe de Lueshe (colline de Lulime). Les travaux antérieurs ne décrivent que des carbonatites à dolomite. Seul, Meyer & Bethume (1958) ont donné une analyse de carbonatite constituée à 90% de magnésite, mais aucune description minéralogique ou pétrographique n'a été présentée. En portant une attention particulière à la minéralogie des carbonates nous avons pu identifier plusieurs types de carbonatites (non calcitiques): (1) béforsite (s.s.), (2) Ca-béforsite, (3) béforsite à ankérite, (4) carbonatite à magnésite et (5) béforsite à magnésite (**figure III-2**). La béforsite (s.s.) est de loin la variété la plus dominante dans la colline de Lulime et elle occupe la partie centrale. Les autres béforsites se disposent en bordure, à l'Est et au Sud-Est pour la Ca-béforsite et la béforsite à ankérite, et à l'Ouest et au Sud-Ouest pour la béforsite à magnésite et la carbonatite à magnésite.

### **A- Béforsite:**

La couleur de la béforsite est variable: gris blanc, brun (**figure III-1B**) et jaune. La béforsite jaune peut passer à une couleur rougeâtre riche en oxyde de fer. Toutes les béforsites sont à grain grossier à moyen. Certaines présentent des textures plus ou moins litées. Les examens microscopiques (optique et électronique) ainsi que les analyses chimiques (microsonde) montrent que les béforsites sont des roches purement dolomitiques (**figure III-2**). Les phases accessoires sont représentées par l'apatite, pyrochlore, amphibole, biotite et magnétite. L'apatite peut constituer jusqu'à 7% de la roche, elle se présente soit sous forme de grains isolés prismatiques allongés, soit sous forme d'agrégats de grains arrondis et parfois sous forme de lentilles. Les amphiboles sont rares et elles sont sous forme d'aiguilles ou de petits agrégats à grains fin. Les grains de pyrochlore (< 1 % en proportion modale) sont subautomorphes et d'une taille inframillimétrique à millimétrique.





Figure 1A: Aspect macroscopique de la sövite.



Figure 1B: Aspect macroscopique de la béforsite.

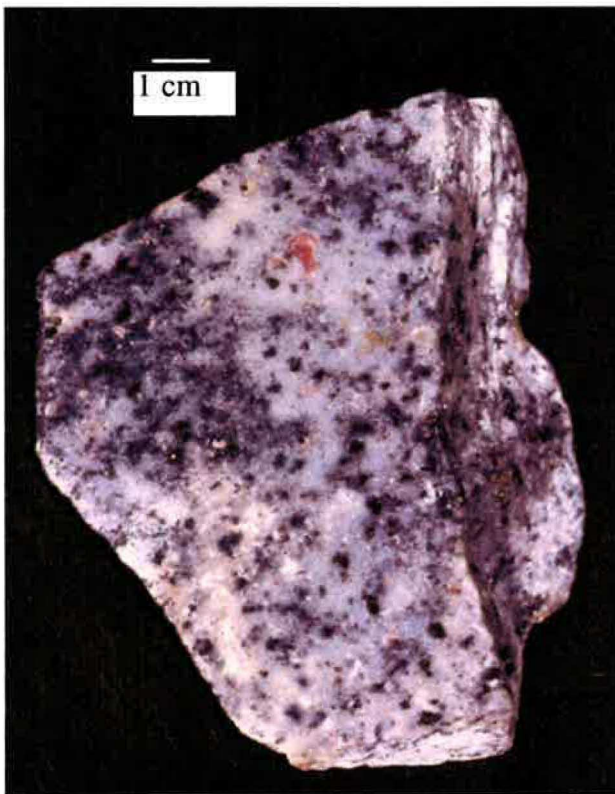


Figure 1C: Aspect macroscopique de la syénite à structure non orientée.

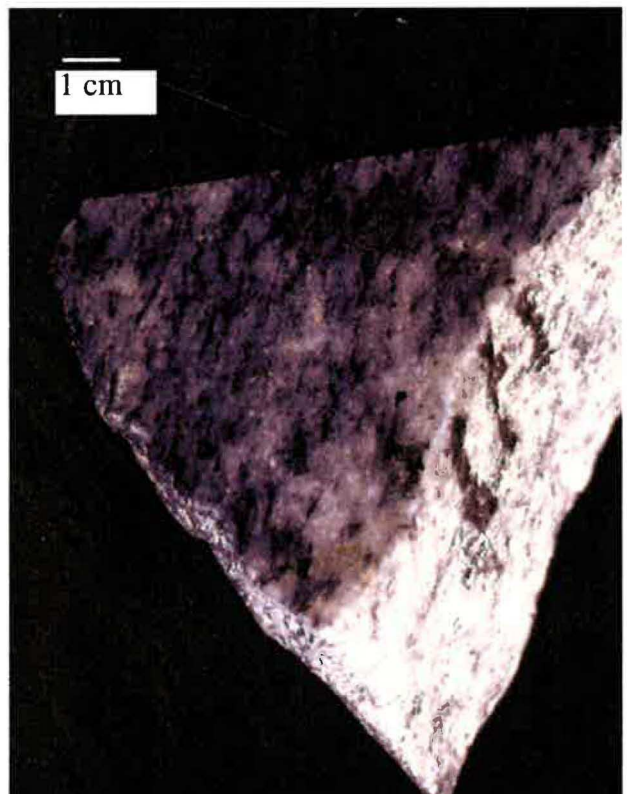
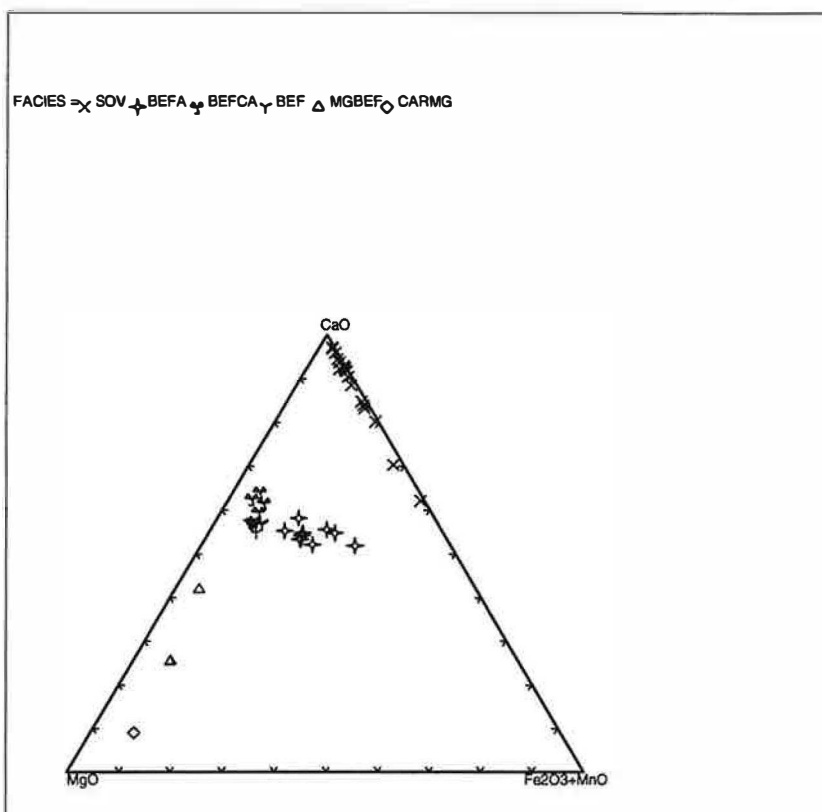


Figure 1D: Aspect macroscopique de la syénite à structure orientée.



**Figure III-2:** Diagramme triangulaire CaO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+MnO des compositions chimiques des différents types de carbonatite. Symboles :SOV = sövite, BEF = béforsite, BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA = Ca-béforsite, MGBEF = béforsite à magnésite, CARMG = carbonatite à magnésite.

### B- Béforsite à calcite

La béforsite à calcite est généralement de couleur claire, elle se différencie de la béforsite (sens stricte) par sa richesse en calcite et parfois en apatite. Parfois, les minéraux de cette variété de béforsite peuvent être allongés et orientés lui conférant ainsi un aspect lité.

### C- Béforsite à ankérite

La béforsite à ankérite est de couleur brune à brun claire avec une granulométrie grossière. Parfois on trouve certaines plages à granulométrie fine qui sont riches en apatite et pyrochlore. Cette roche comprend de larges cristaux d'ankérite. Les phases accessoires sont l'apatite, le pyrochlore, les pyroxènes, les amphiboles et les sulfures. Certains échantillons hydrothermalisés contiennent des veines hydrothermales résultant de la dissolution partielle de l'ankérite (Cf chapitre V) et des fractures. Le remplissage de ces veines et ces fractures est dominé par la calcite (**figure III-3A**), à laquelle s'ajoute parfois une dolomite riche en Ca, de la monazite et de la forstérite. Il n'est pas rare de trouver des reliques d'ankérite au sein des veines à remplissage de calcite (**figure III-3B**). Les amphiboles sous forme d'aiguilles sont pléochroïques dans des teintes verdâtres, elles peuvent être très altérées quand elles se situent dans des zones fortement transformées (**figure III-3C**). Ces zones sont généralement marquées par des plages à dolomite riche en Ca et calcite crypto-cristalline. Les cristaux de pyrochlore sont subautomorphes et renferment des inclusions d'ankérite. Les pyrochlores altérés sont interpénétrés par des microveines et des plages à calcite (**Figure III-3D**).



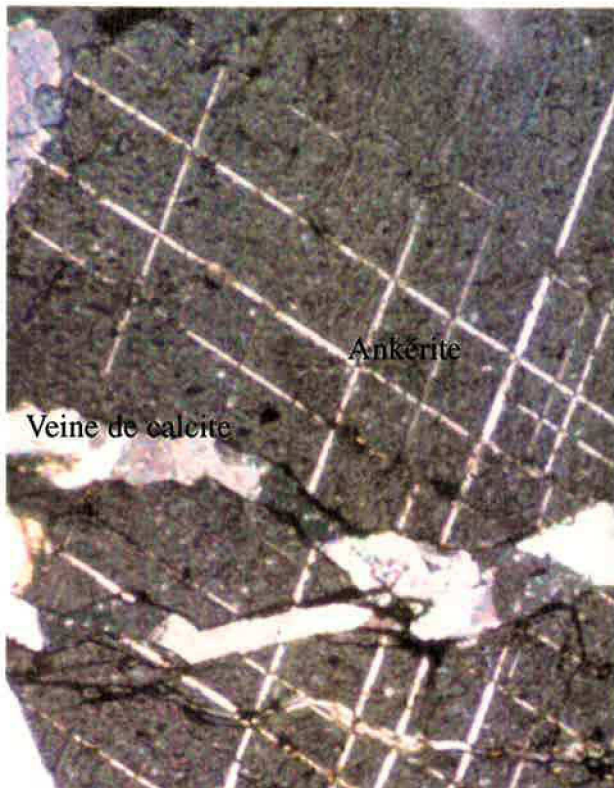


Figure 3A: Veine bifurquée à remplissage essentiellement calcique dans un cristal d'ankérite (béforsite à ankérite). Lumière polarisée (LP), agrandissement X 3.2).

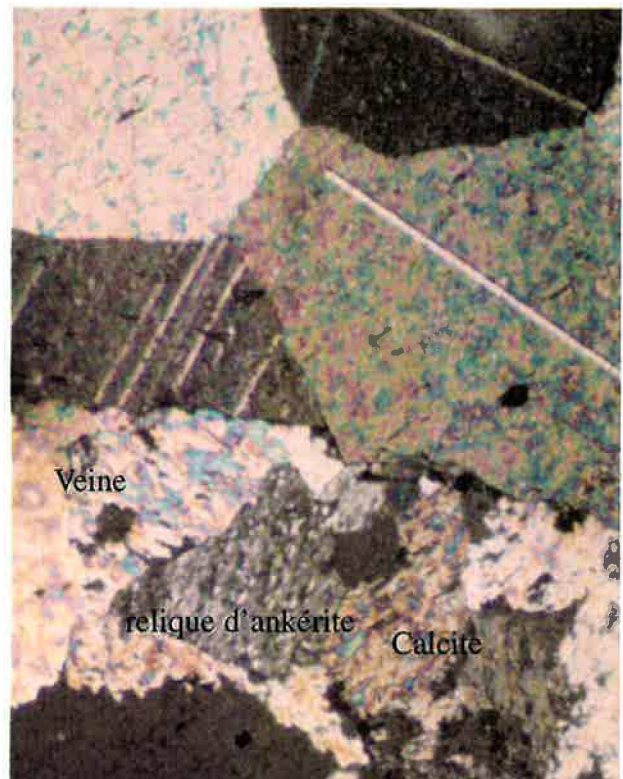


Figure 3B: Relique d'ankérite dans la veine à calcite (béforsite à ankérite). LP, X 3.2..



Figure 3C: Amphibole fortement altérée dans une béforsite ) à ankérite. LP, X 3.2.

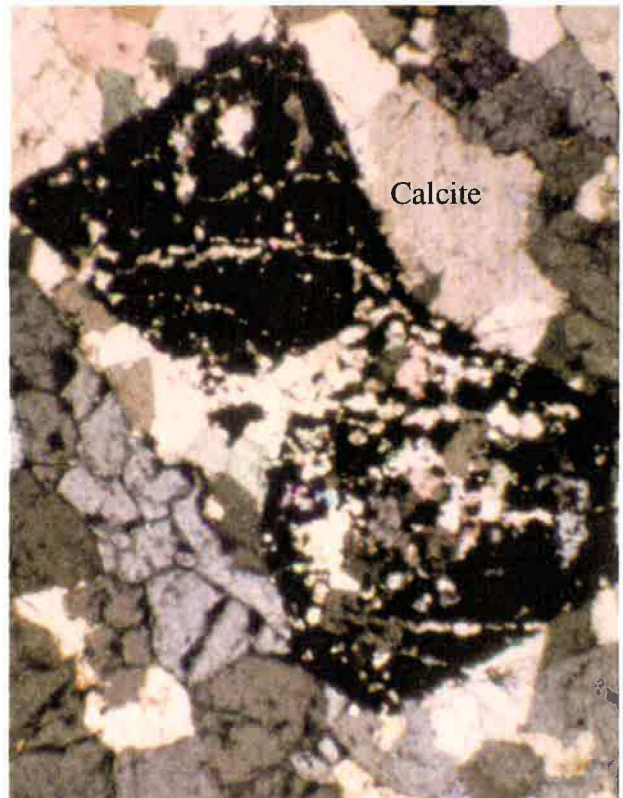


Figure 3D: Cristaux automorphes de pyrochlore inter-pénétrés par des microveines et des plages de calcites. LP, X 3.2.

#### **D- Carbonatite à magnésite**

La carbonatite à magnésite est très rare, elle est généralement de couleur brune avec une granulométrie grossière. La magnésite peut constituer jusqu'à 90% de la roche. Elle se présente sous forme de large grain à fort relief renfermant de nombreuses générations de plans d'inclusions fluides dans lesquelles des bulles gazeuses sont bien visibles. Les grains de magnésite renferment parfois des inclusions de dolomite (**figure III-4A**). On trouve également de grains de dolomite primaire (p) (**figure III-4B**) contenant parfois des inclusions de magnésite. Les relations texturales entre la magnésite et la dolomite (p) suggèrent une coprécipitation primaire de ces deux minéraux. Une dolomite plus tardive (dolomite secondaire(s)) est présente dans certaines veines hydrothermales (**figure III-4C**). Cette dernière génération de dolomite (s) est plus enrichie en FeO et en MnO par rapport à la dolomite primaire. Elle est également légèrement plus appauvrie en CaO. La magnétite peut être très abondante sous formes d'amas. Les apatites sont regroupées parfois sous forme de larges lentilles (**figure III-4D**) qui peuvent être parcourues par des veines hydrothermales à remplissage essentiellement dolomitique (**figure III-5A**). Les autres phases hydrothermales sont représentées par la monazite, la forstérite et le quartz. Les pyrochlores ont une taille millimétrique et ils sont relativement rares. Ils peuvent renfermer des inclusions d'apatite (**Figure III-5B**). Les spectres en énergie dispersive montrent que les pyrochlores des carbonatites à magnésite sont anormalement riches en Mg et Fe, alors que les pics de Na et Ca sont absents (**figure III-5C**).

#### **E- Béforsite à magnésite**

La béforsite à magnésite est généralement de couleur brun claire à grain grossier. Elle est constituée essentiellement de magnésite et de dolomite. Les larges cristaux de magnésite peuvent contenir des inclusions de dolomite sous forme de grains arrondis de plusieurs dizaines de microns de diamètre. Mais des inclusions de magnésite dans la dolomite sont également observées. Une dolomite secondaire (s) plus tardive est présente dans les veines hydrothermales en association avec la monazite, la forstérite et le quartz. Cette dolomite secondaire (s) est légèrement plus ferrifère que la dolomite primaire. On peut noter dans certains cas la pseudomorphose de la dolomite (p) par la dolomite (s) (**figure III-5D**). Les phases accessoires sont constituées par le pyrochlore, l'apatite, l'amphibole, le zircon, la magnétite et la pyrite. L'apatite est le plus souvent sous forme de grains allongés, parfois regroupés en gerbes. L'amphibole se présente sous forme d'aiguilles pouvant contenir des inclusions de pyrochlore et de zircon. Comme dans le cas de la carbonatite à magnésite, la composition des pyrochlores est inhabituelle. Les spectres en énergie dispersive montrent des pics de Mg et Fe et non de Ca et Na.

### **3- Les syénites**

En se basant sur les différences de texture et de composition modale, de nombreuses variétés de syénite (5 types) ont été définies par Maravic & Morteau (1980) et Maravic et al. (1989). Les syénites, de granulométrie fine à moyenne et de couleur variable, sont formées essentiellement par des feldspaths (plagioclase, albite, orthose, microcline, perthite), un feldspadoïde (cancrinite), auxquels s'ajoutent des ferromagnésiens (aegyrine et biotite) en proportion variable (0 à 12%). Les phases accessoires sont représentées par le pyrochlore, le zircon, l'apatite et par des carbonates. Certaines syénites ne présentent pas de structure orientée (**figure III-1C**) d'autres montrent une texture trachyoïdale résultant d'une orientation parallèle des feldspaths, de la cancrinite et des minéraux ferromagnésiens (**figure III-1D**). Les microclines sont souvent albitisés. La composition des pyroxènes est proche du pôle aegyrine. Les pyrochlores des syénites sont les plus riches en Ta par rapport aux pyrochlores provenant



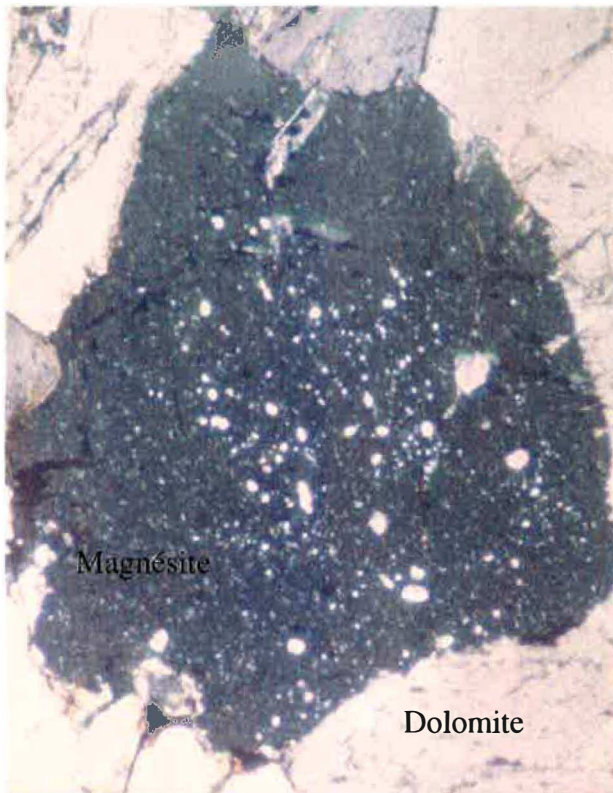


Figure 4A: Inclusion de cristaux subsphérique de dolomite primaire dans un large cristal de magnésite (carbonatite à magnésite). LP, X 10.

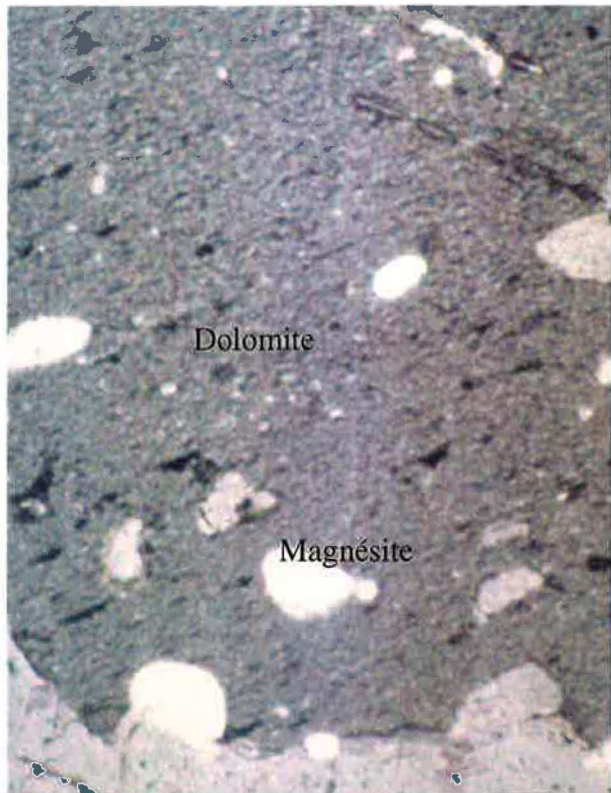


Figure 4B: Inclusion de cristaux subsphériques de magnésite dans un cristal de dolomite primaire (carbonatite à magnésite ). LP, X 10.

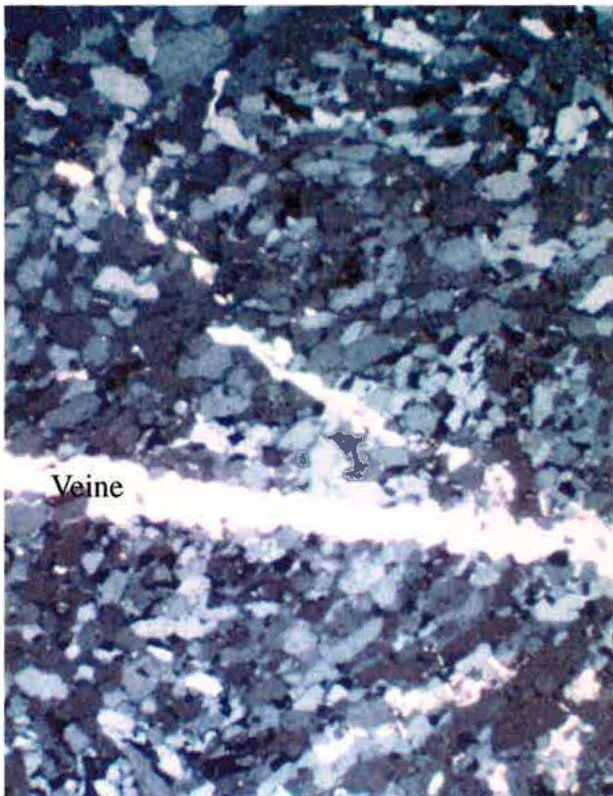


Figure 4C: Veine hydrothermale à remplissage de dolomite secondaire dans une lentille apatitique (carbonatite à magnésite). LP, X 3.2.

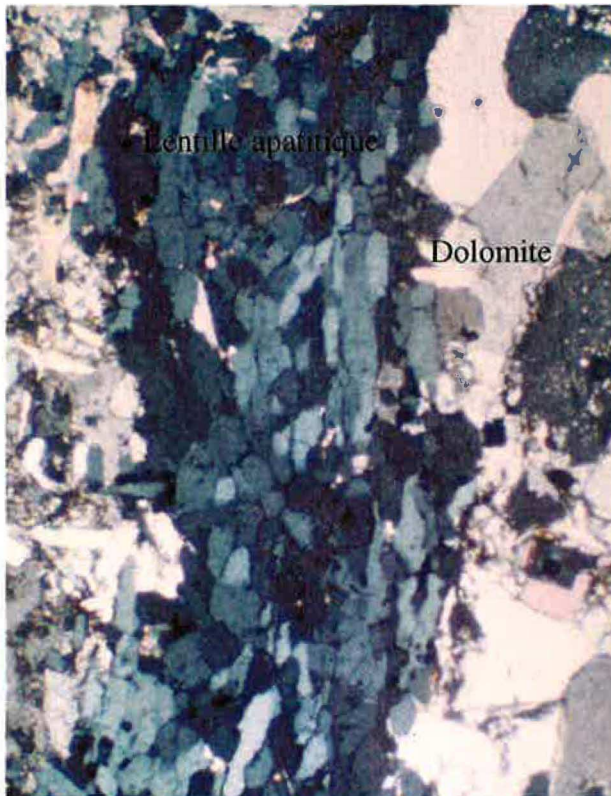


Figure 4D: Lentille apatitique dans une carbonatite à magnésite. LP, X 3.2.



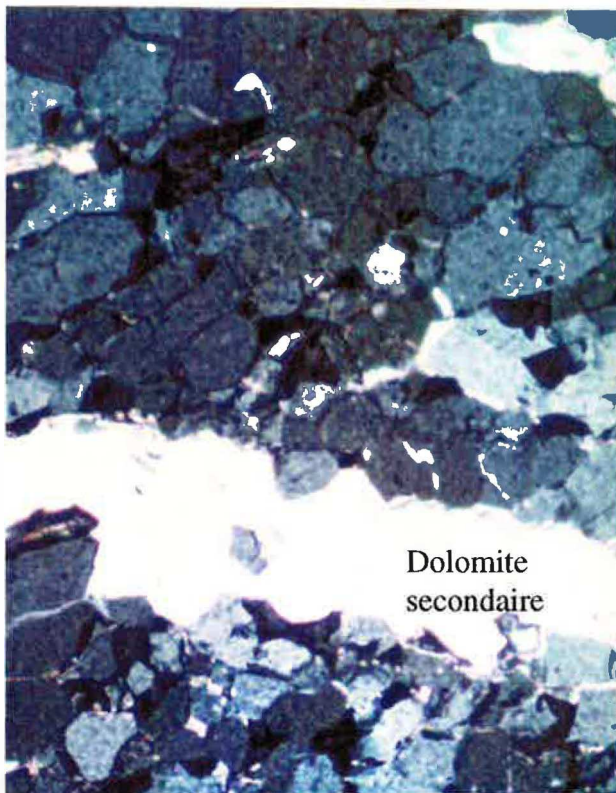


Figure 5A: Relique d'apatite dans une veine hydrothermal à dolomite secondaire (carbonatite à magnésite). LP, X 10.

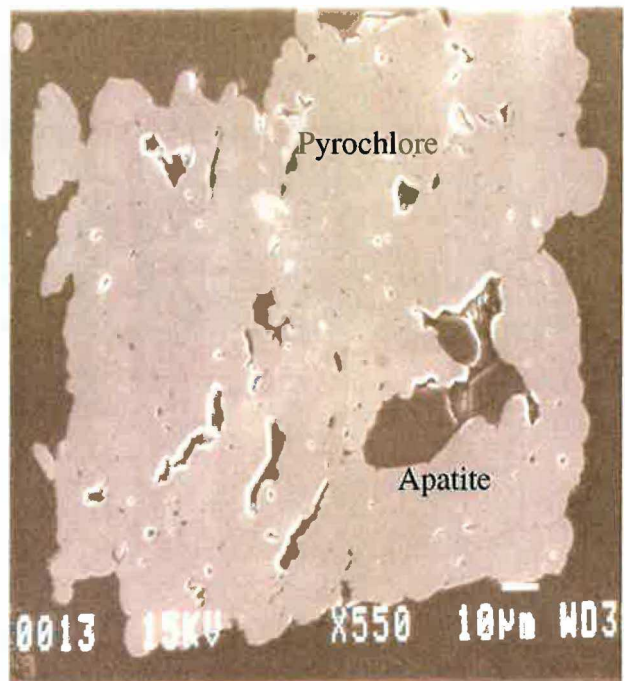


Figure 5B: Un cristal de pyrochlore à inclusion d'apatite (carbonatite à magnésite). Image MEB en mode électrons secondaires.

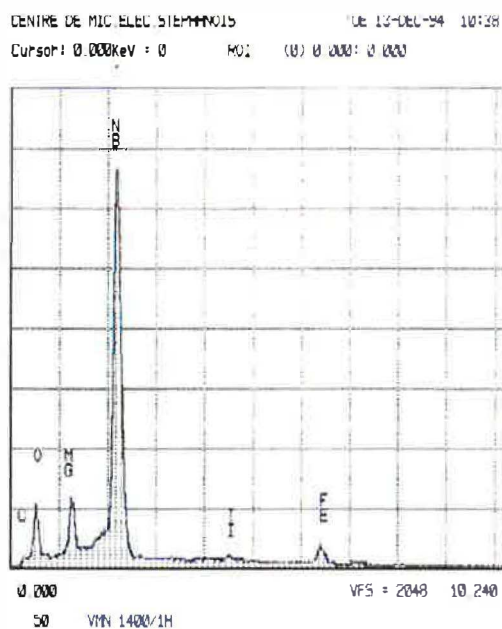


Figure 5C: Spectre en énergie dispersive du pyrochlore de l'image précédente. On peut remarquer l'absence des pics traditionnels de Na et de Ca et la présence anormale des pics de Mg et de Fe..

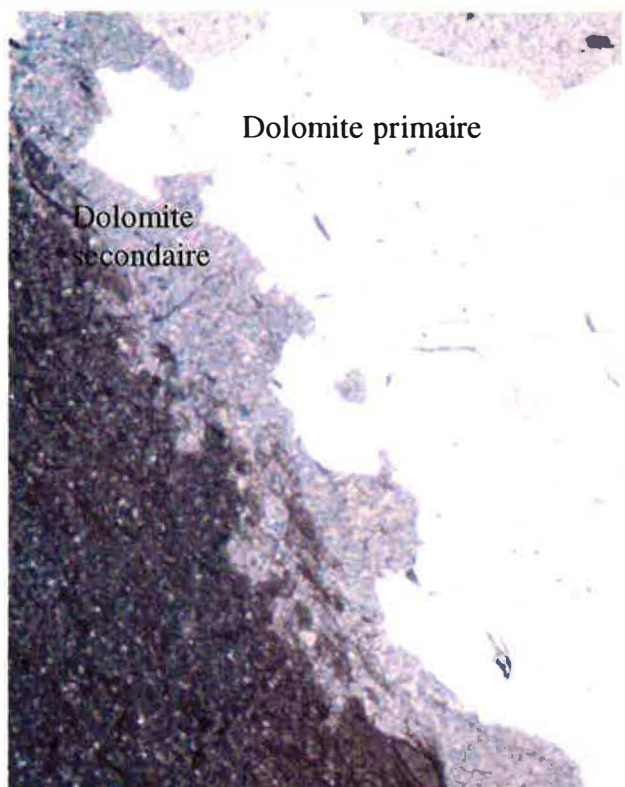


Figure 5D: Pseudomorphose de la dolomite primaire par la dolomite secondaire dans une béforsite à magnésite. LP, X 10.

des autres faciès (Cf chapitre VI). Les carbonates peuvent se trouver en inclusions alignées suivant les plans de macles des feldspaths, mais on trouve également de larges cristaux de calcite aux contours irréguliers situés entre les feldspaths.

#### **4- Les nodules**

Le terme nodule est utilisé pour des roches silicatées, de dimension centimétrique à métrique, présentes au sein de la sövite. Macroscopiquement, ils sont quelquefois bordés par des liserés à pyroxènes, et ils sont traversés par des filonnets carbonatitiques. L'examen microscopique montre que la composition minéralogique des nodules présente des affinités avec celles des syénites. Les nodules sont formés essentiellement par des feldspaths. Ces derniers contiennent des inclusions calcitiques parfois orientées selon les plans de macle (pour les plagioclases). On peut noter la présence d'inclusions de pargasite et de microcline au sein de l'albite et de l'orthose. La calcite est présente également sous forme de large grain à contour irrégulier et peut former par endroits des agrégats. Les pyroxènes sont de grande taille et contiennent des inclusions de calcite. Les nodules peuvent être très enrichis en pyrochlore, qui peut former des amas. Les compositions chimiques de ces pyrochlores balayent les champs de composition des pyrochlores des syénites et des sövites. Les phases accessoires sont représentées par du zircon, de l'apatite et de la biotite.

#### **5- Les pyroxénites**

Les roches pyroxénitiques ont souvent une structure macroscopique rubanée avec une alternance de couches sombres (verdâtres) à pyroxène et de couches claires riches en feldspaths. L'examen microscopique montre que les couches sombres renferment surtout de l'aegyrine dont les cristaux sont disposés en gerbes. La biotite peut également être présente. Les niveaux clairs sont formés de feldspaths (microcline et perthite) auxquels s'ajoutent de la calcite. La cancrinite est présente dans les pyroxénites situées à proximité des syénites (au Nord de la colline de Buttora), tandis que celles situées au sein de la carbonatite en sont dépourvues. Les phases accessoires sont représentées par le pyrochlore, l'apatite, la magnétite et le zircon. Les grains du pyrochlore, bien cristallisés, peuvent atteindre une taille millimétrique.

### **III - Minéralogie**

#### **1- Les carbonates**

Les données disponibles dans la littérature, concernant les carbonates dans les complexes carbonatitiques, montrent que les compositions de ces minéraux sont extrêmement variables. Outre la calcite et la dolomite, des ankérites (Sage, 1985 ; Viladkar & Wimmenauer, 1986) et des minéraux de la série magnésite-sidérite ont été décrits (Nash, 1972 ; Kapustin, 1980 ; Buckley & Woolley, 1990). Du fait de la rareté de la magnésite dans les carbonatites, à l'exception d'une analyse donnée par Buckley & Woolley (1990), aucune autre analyse de ce minéral n'est reportée dans la littérature.

Les minéraux carbonatés des différents faciès du complexe de Lueshe, ont été analysés par microsonde électronique (Université de Paris VI). Les sövites, les nodules et les syénites sont caractérisés par des calcites de compositions variables. Dans les béforsites et la carbonatite à magnésite, en plus de ces deux phases, l'ankérite, la magnésite et une dolomite riche en Ca sont décrites.

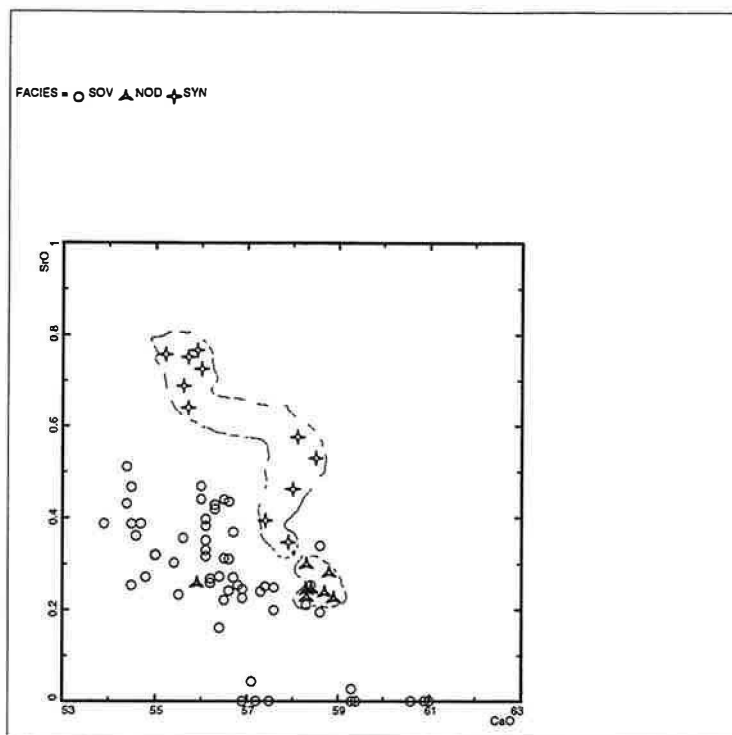
### A- Les calcites dans les sövites, les nodules et les syénites

Les syénites sont les roches les plus pauvres en SrO et pourtant leurs calcites montrent les plus fortes concentrations en cet oxyde (**figure III-6**). A l'opposé, et malgré la richesse des sövites en SrO, leurs calcites présentent des teneurs en SrO moins élevées que celles des calcites des syénites, il en va de même des calcites des nodules. Certaines calcites, provenant de sövites altérées, sont presque totalement dépourvues de Sr. La distribution de Sr dans les calcites paraît dépendre de l'abondance des autres minéraux porteurs de cet élément. Ainsi, dans les syénites Sr est principalement porté par la calcite. La cristallisation précoce de ce minéral va piéger la majeure partie de Sr. En revanche, dans les sövites et les nodules, cet élément est partagé par d'autres phases calciques, en particulier l'apatite et le pyrochlore. La coexistence de ces phases se traduit par des teneurs plus faibles en SrO dans les calcites. La présence de la strontianite (**tableau III-1**) dans certaines sövites altérées expliquerait les très faibles teneurs en Sr dans quelques calcites.

| Faciès<br>Minéral | Söv<br>Cal | Söv<br>Cal | Söv<br>Cal | Söv<br>Cal | Söv<br>Cal* | Söv<br>Cal* | Nod<br>Cal | Nod<br>Cal | Syn<br>Cal | Syn<br>Cal | Syn<br>Cal |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| CaO               | 53.93      | 55.55      | 55.39      | 58.63      | 57.15       | 60.99       | 58.7       | 58.4       | 55.86      | 56.04      | 57.98      |
| MgO               | 0.18       | 0.63       | 0.69       | 0.2        | 0.07        | 0.15        | 0.1        | 0.1        | 0.23       | 0.22       | 0.24       |
| FeO               | 0.96       | 1.99       | 2.17       | 0.82       | 0.73        | 0           | 0.26       | 0.27       | 0.71       | 0.68       | 0.76       |
| MnO               | 0.7        | 0.91       | 1.11       | 0.72       | 0.63        | 0           | 0.41       | 0.4        | 1.16       | 0.96       | 0.81       |
| SrO               | 0.39       | 0.36       | 0.3        | 0.2        | 0           | 0           | 0.24       | 0.24       | 0.77       | 0.73       | 0.46       |
| BaO               | 0          | 0          | 0          | 0          | 0           | 0           | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| CO <sub>2</sub> * | 43.7       | 46.21      | 46.36      | 47.26      | 45.76       | 48.03       | 46.69      | 46.46      | 45.56      | 45.54      | 46.93      |
| Ca                | 1.937      | 1.887      | 1.875      | 1.947      | 1.96        | 1.993       | 1.973      | 1.973      | 1.924      | 1.931      | 1.939      |
| Mg                | 0.009      | 0.03       | 0.033      | 0.009      | 0.003       | 0.007       | 0.005      | 0.005      | 0.011      | 0.011      | 0.011      |
| Fe                | 0.027      | 0.053      | 0.057      | 0.021      | 0.019       | 0           | 0.007      | 0.007      | 0.019      | 0.018      | 0.02       |
| Mn                | 0.02       | 0.024      | 0.03       | 0.019      | 0.017       | 0           | 0.011      | 0.011      | 0.032      | 0.026      | 0.021      |
| Sr                | 0.008      | 0.007      | 0.006      | 0.004      | 0           | 0           | 0.004      | 0.004      | 0.014      | 0.014      | 0.008      |
| Ba                | 0          | 0          | 0          | 0          | 0           | 0           | 0          | 0          | 0          | 0          | 0          |
| Σcations          | 2.001      | 2.001      | 2.001      | 2          | 1.999       | 2           | 2          | 2          | 2          | 2          | 1.999      |
| CO <sub>3</sub>   | 2          | 2          | 2          | 2          | 2           | 2           | 2          | 2          | 2          | 2          | 2          |

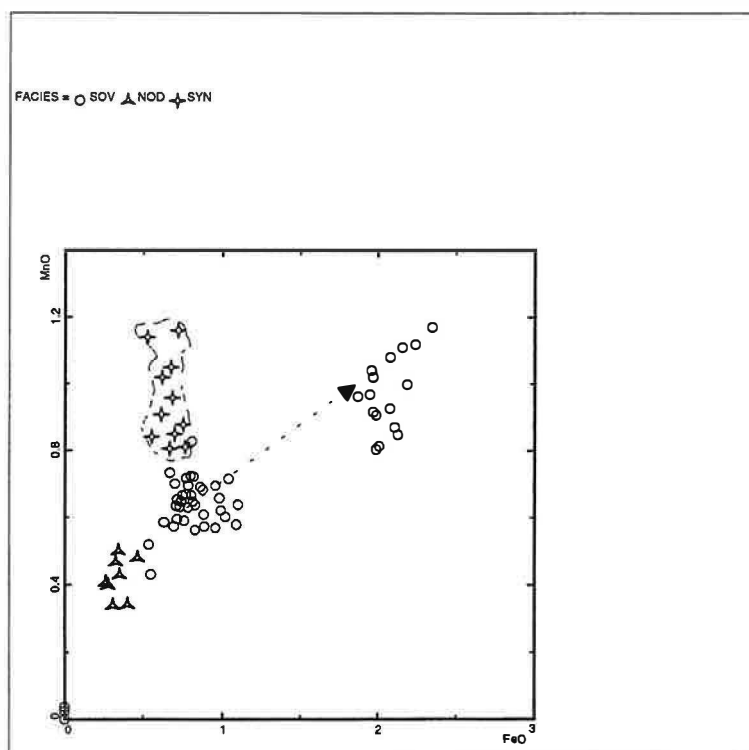
**Tableau III-1:** Analyses sélectionnées de calcite dans les sövites (Söv), les syénites (Syn) et les nodules (Nod). Les formules structurales ont été calculées sur la base de CO<sub>3</sub> = 2. CO<sub>2</sub>\* = CO<sub>2</sub> calculé par MINFILE. Cal\* = calcite dépourvue de Sr.





**Figure III-6:** Distribution des teneurs en SrO et CaO (en pourcentage poids) dans les calcites des sövites (SOV), des nodules (NOD) et des syénites (SY).

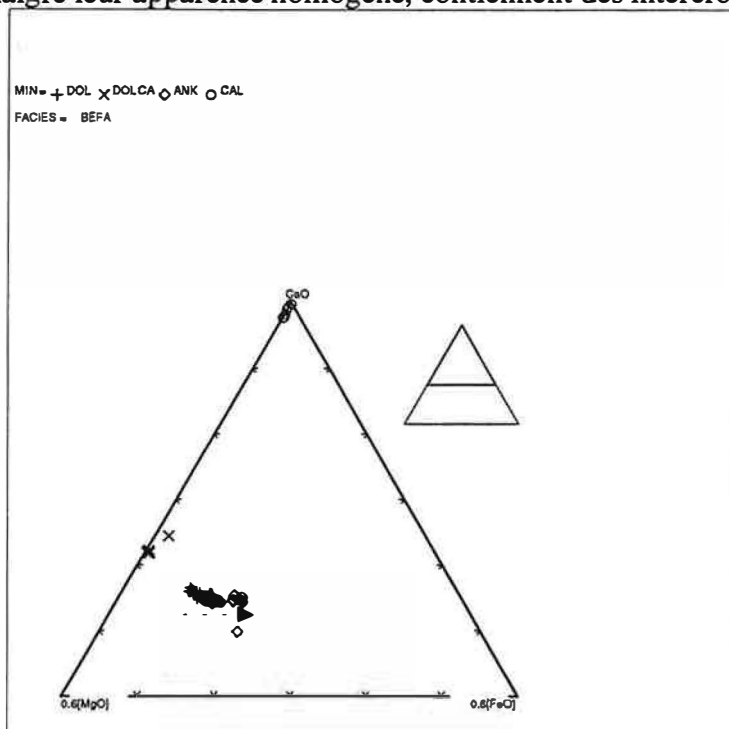
En fonction du rapport MnO/FeO (**figure III-7**) les calcites des sövites se répartissent en deux groupes : le premier groupe est caractérisé par un rapport MnO/FeO variant de 0.95 à 0.55 et le second groupe a un rapport MnO/FeO plus faible (0.55 à 0.40). Certaines calcites des sövites sont dépourvues de Fe et Mn. Les calcites des syénites et des nodules semblent avoir le même rapport MnO/FeO (0.95 - 2.25).



**Figure III-7:** Distribution des teneurs en MnO et FeO (en pourcentage poids) dans les calcites des sövites (SOV), des nodules (NOD) et des syénites (SY).

## B- Les carbonates dans les béforsites

Dans les béforsites à ankérite, les minéraux carbonatés primaires appartiennent à la série dolomite-ankérite (**figure III-8**). Il n'existe pas d'évidence texturale prouvant un ordre de cristallisation entre ces deux minéraux. Dans les roches hydrothermalisées la formation de veines est interprétée comme le résultat de la dissolution partielle de l'ankérite (Cf chapitre V) suivie par la précipitation de la calcite et de la dolomite riche en Ca en association avec la monazite et la forstérite. Il est probable que les dolomites à excès de Ca (**tableau III-2**), malgré leur apparence homogène, contiennent des intercroissances de calcite.

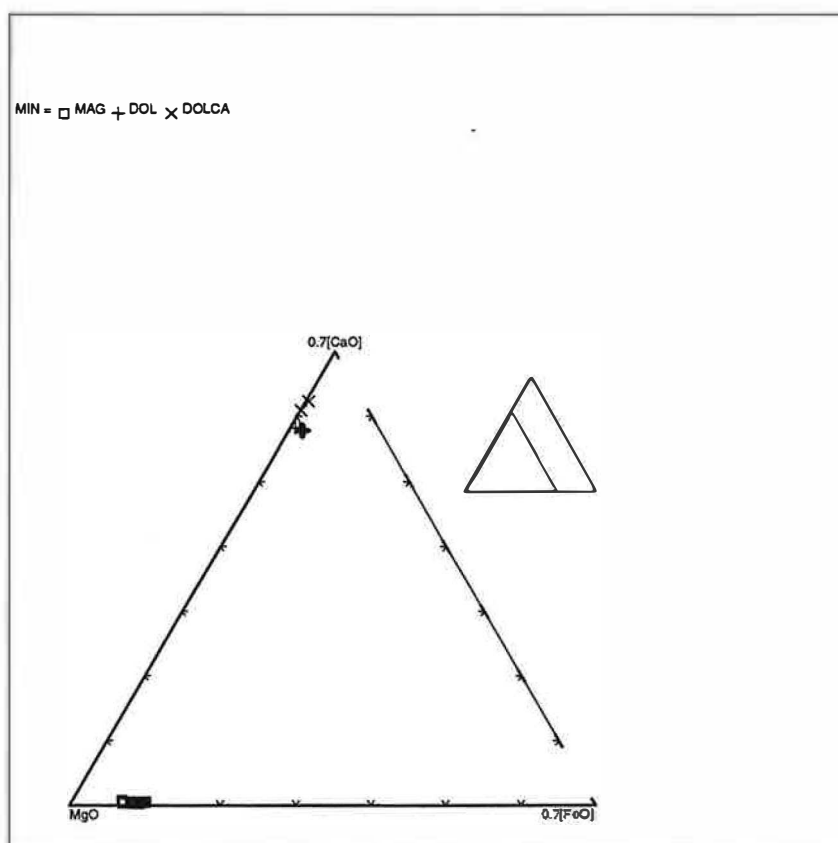


**Figure III-8:** Projections des compositions des carbonates des béforsites à ankérites (BEFA) dans le diagramme triangulaire CaO-MgO-FeO. Symboles: ANK = ankérite, DOL = dolomite, CAL = calcite et DOLCA = dolomite à excès de Ca.

| Faciès            | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA  | BEFA |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| Minéral           | Ank   | Ank   | Ank   | Ank   | Dol   | Dol   | Dol   | Dolca | Dolca | Cal   | Cal   | Cal  |
| CaO               | 26.14 | 27.69 | 27.89 | 27.97 | 26.27 | 29.75 | 29.25 | 34.35 | 34.16 | 60.6  | 59.3  |      |
| MgO               | 16.77 | 14.88 | 14.58 | 16.51 | 16.58 | 18.76 | 17.9  | 20.84 | 20.57 | 1.07  | 0.43  |      |
| FeO               | 9.51  | 8.53  | 8.22  | 6.93  | 4.66  | 4.66  | 5.11  | 0.17  | 0.19  | 0.12  | 0.03  |      |
| MnO               | 2.01  | 1.94  | 2.06  | 2.04  | 0.86  | 0.74  | 0.91  | 0.04  | 0.02  | 0.04  | 0.01  |      |
| SrO               | 0.14  | 0.4   | 0.57  | 0.21  | 0     | 0     | 0     | 0.05  | 0.08  | 0     | 0     |      |
| BaO               | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| CO <sub>2</sub> * | 45.96 | 44.57 | 44.36 | 45.57 | 42.1  | 47.14 | 46.19 | 49.87 | 49.43 | 48.83 | 47.04 |      |
| Ca                | 0.893 | 0.975 | 0.987 | 0.963 | 0.979 | 0.99  | 0.994 | 1.081 | 1.085 | 1.948 | 1.979 |      |
| Mg                | 0.797 | 0.729 | 0.718 | 0.791 | 0.86  | 0.869 | 0.846 | 0.913 | 0.909 | 0.048 | 0.02  |      |
| Fe                | 0.254 | 0.234 | 0.227 | 0.186 | 0.136 | 0.121 | 0.136 | 0.004 | 0.005 | 0.003 | 0.001 |      |
| Mn                | 0.054 | 0.054 | 0.058 | 0.055 | 0.025 | 0.019 | 0.025 | 0.001 | 0     | 0.001 | 0     |      |
| Sr                | 0.003 | 0.008 | 0.011 | 0.004 | 0     | 0     | 0     | 0.001 | 0.001 | 0     | 0     |      |
| Ba                | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |      |
| Σcations          | 2.001 | 2     | 2.001 | 1.999 | 2     | 1.999 | 2.001 | 2     | 2     | 2     | 2     |      |
| CO <sub>3</sub>   | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |      |

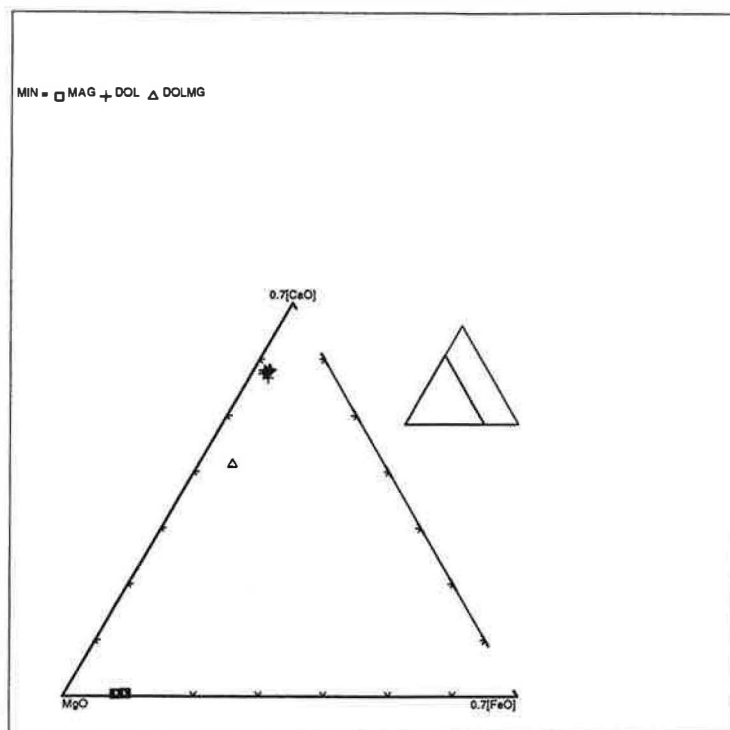
**Tableau III-2:** Analyses sélectionnées d'ankérite (Ank) et de dolomite (Dol) primaires dans les Béforsites à ankérite (BEFA). Les calcites (Cal) et les Ca-dolomite (DolCa) sont présentes uniquement dans les veines et fractures hydrothermales. Les formules structurales ont été calculées sur la base de CO<sub>3</sub> = 2. CO<sub>2</sub>\* = CO<sub>2</sub> calculé.

La carbonatite à magnésite est formée de près de 90% de magnésite à laquelle est associée la dolomite (**figure III-9**). Les relations texturales entre ces deux minéraux suggèrent une coprécipitation magmatique. Les traversées de larges grains de magnésite réalisées en microsonde ne montrent aucune zonation particulière. Dans les veines hydrothermales, on note la présence d'une dolomite légèrement plus ferrifère que la dolomite primaire (**tableau III-2**).



**Figure III-9:** Projections des compositions des carbonates de la carbonatite à magnésite dans le diagramme triangulaire CaO-MgO-FeO. Symboles: MAG = magnésite, DOL = dolomite et DOLCA = dolomite à excès de Ca.

Les comparaisons faites entre les résultats analytiques obtenus pour la magnésite et la dolomite primaires dans la carbonatite à magnésite et la béforsite à magnésite (**Figure III-9 et III-10, tableau III-3**) ne révèlent pas de variations chimiques significatives. L'unique analyse de dolomite à excès de Mg résulterait probablement de fines intercroissance entre la dolomite et la magnésite.



**Figure III-10:** Projections des compositions des carbonates de la béforsite à magnésite dans le diagramme triangulaire CaO-MgO-FeO. Symboles: MAG = magnésite, DOL = dolomite et DOLMG = dolomite à excès de Mg.

Dans les magnésites et les dolomites des carbonatites à magnésite, les teneurs en Sr et Ba sont systématiquement inférieures à la limite de détection de la microsonde.

| Faciès            | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | CaMg  | MgBe  | MgBe  | MgBe  | MgBe  | MgBe  | MgBe  |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Min               | Mag   | Mag   | Mag   | Mag   | Dol   | Dol   | Dol*  | Dol*  | Dolca | Mag   | Mag   | Dol   | Dol   | Dolmg | Dol*  |
| CaO               | 0.19  | 0.15  | 0.24  | 0.29  | 27.04 | 27.07 | 27.02 | 26.9  | 28.78 | 0.19  | 0.24  | 26.74 | 26.89 | 19.03 | 26.54 |
| MgO               | 42.87 | 42.77 | 42.6  | 43.17 | 18.91 | 18.78 | 18.68 | 18.82 | 18.36 | 42.67 | 42.28 | 18.74 | 18.75 | 24.58 | 18.87 |
| FeO               | 3.21  | 3.83  | 4.29  | 3.93  | 0.77  | 0.55  | 0.99  | 1.01  | 0.05  | 3.84  | 4.36  | 1.11  | 0.91  | 2.4   | 1.41  |
| MnO               | 0.16  | 0.23  | 0.28  | 0.29  | 0.24  | 0.12  | 0.26  | 0.1   | 0.05  | 0.19  | 0.17  | 0.12  | 0.07  | 0.07  | 0.07  |
| SrO               | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| BaO               | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CO <sub>2</sub> * | 49.03 | 49.3  | 49.5  | 49.95 | 42.48 | 42.16 | 42.37 | 42.34 | 42.7  | 49.22 | 49.13 | 42.2  | 42.18 | 43.29 | 42.33 |
| Ca                | 0.006 | 0.005 | 0.007 | 0.009 | 0.999 | 1.008 | 1.001 | 0.997 | 1.058 | 0.006 | 0.008 | 0.995 | 1.001 | 0.69  | 0.984 |
| Mg                | 1.91  | 1.894 | 1.879 | 1.887 | 0.972 | 0.973 | 0.963 | 0.971 | 0.939 | 1.893 | 1.879 | 0.97  | 0.971 | 1.24  | 0.973 |
| Fe                | 0.08  | 0.095 | 0.106 | 0.096 | 0.022 | 0.016 | 0.029 | 0.029 | 0.001 | 0.096 | 0.109 | 0.032 | 0.027 | 0.068 | 0.041 |
| Mn                | 0.004 | 0.006 | 0.007 | 0.007 | 0.007 | 0.003 | 0.008 | 0.003 | 0.002 | 0.005 | 0.004 | 0.003 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |
| Sr                | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Ba                | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Σcat              | 2     | 2     | 1.999 | 1.999 | 2     | 2     | 2.001 | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2.001 | 2     | 2     |
| CO <sub>3</sub>   | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     | 2     |

**Tableau III-3:** Analyses sélectionnées de magnésites (Mg), de dolomites (Dol) dans la carbonatite à magnésite (CaMg) et dans la Béforsite à magnésite (MgBe). Les carbonates, présents dans les veines et fractures hydrothermales, sont représentés par des dolomites légèrement plus ferrifères (Dol\*). Dolmg = dolomite magnésienne. Les formules structurales ont été calculées sur la base de CO<sub>3</sub> = 2. CO<sub>2</sub>\* = CO<sub>2</sub> calculé.

## 2- Les apatites

Les apatites sont des minéraux très abondants dans plusieurs types de roches ignées. Elles sont particulièrement caractéristiques des carbonatites et des roches alcalines qui leur sont associées. Il arrive que les teneurs en apatite dépassent 50% du volume de la roche, qui est alors appelée phosphorite.

La formule générale des minéraux du groupe de l'apatite peut être exprimée par:  $A_5C_3O_{12}X$ , où le site A peut incorporer Ca, Na, TR, Th, le site C: P, Si, S, B, C et le site X: F, OH, Cl, O. Les ions du site A sont répartis en deux sites différents ; deux sont situés sur un axe ternaire et ont une coordination de 9 (groupements  $CaO_9$ ), et trois sont situés autour de l'axe tétraédrique hélicoïdal et ont une coordination de 7 à 8 (Beevers & McIntyre, 1946). Du fait des nombreuses possibilités des substitutions dans les sites cationiques et anioniques, les compositions chimiques des apatites sont très complexes. Elles peuvent être indicatives de l'évolution magmatique (Nash, 1984). Hogarth (1989) donne quelques caractéristiques chimiques des apatites provenant de carbonatites. Mais des études comparatives des compositions d'apatites provenant des carbonatites et de leurs roches alcalines associées sont très rares.

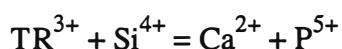
### A- Compositions chimiques des apatites

Des microanalyses ponctuelles (microsonde de l'Université de Paris VI) ont été effectuées sur des apatites provenant de sövites, de carbonatites à magnésite, de pyroxénitiques, de syénites et de nodules.

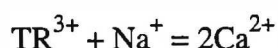
Les apatites de Lueshe (tous faciès confondus) sont des fluorapatites. Les plus faibles teneurs en F concernent les apatites des nodules ( $2.59\% < F < 2.69\%$ ) qui se distinguent nettement des autres apatites ( $3.06\% < F < 3.62\%$ ). Les apatites des nodules présentent également des teneurs en Sr faibles ( $0.52\% < SrO < 0.57\%$ ). Les teneurs en Na de ces apatites ( $0.09\% < Na_2O < 0.07\%$ ) sont plus faibles par rapport aux apatites des syénites (**figure III-11 et III-12**) mais elles sont comparables à celles des autres apatites (tableau III-5). Il faut remarquer que les apatites des syénites sont les plus riches en Na ( $0.20 < Na_2O < 0.22\%$ ), en TR et en Sr. Les teneurs en TR et Sr des autres apatites varient dans les mêmes proportions (le **tableau 4**). Les apatites provenant des pyroxénites montrent les plus fortes teneurs en  $SiO_2$  ( $0.14-0.76\%$ )

Les formules structurales ont été calculées en assumant que la somme des cations occupant le site A est égal à 10. Le site C est saturé par P et Si suggérant que les teneurs en  $SO_3$  et  $CO_2$  sont négligeables. Les carbonatites (et plus particulièrement les sövites) sont les roches les plus riches en Sr et TR, mais leurs apatites ne reflètent pas cette caractéristique chimique. Une telle disparité montrerait que dans les premiers stades de cristallisation du magma carbonatitique, Sr et TR seraient partagés entre calcite et apatite ( $\pm$  pyrochlore), alors que dans le cas du magma syénitique Sr est principalement porté par l'apatite.

Si est généralement introduit dans les apatites selon le schéma de substitution :



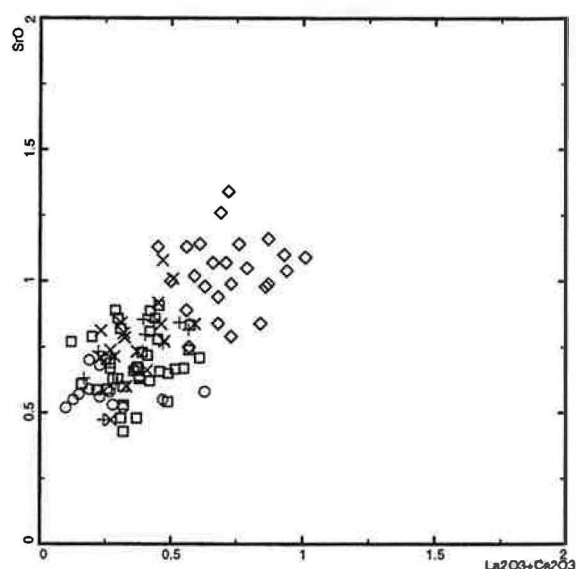
mais la saturation en Si ne semble pas être le seul facteur contrôlant l'introduction de Si dans l'apatite. En présence d'alcalins, d'autres substitutions seraient plus dominantes telle que :



| Faciès                         | Sy    | Sy    | Sy    | Pyrx  | Pyrx  | Pyrx  | Nod   | Nod   | Nod   | CarMg | CarMg | CarMg | Sov   | Sov   | Sov   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.09  | 0.08  | 0.09  | 0.265 | 0.295 | 0.764 | 0.13  | 0.03  | 0.13  | 0.009 | 0.041 | 0.032 | 0.006 | 0.05  | 0.06  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  |
| FeO                            | 0.01  | 0.02  | 0.03  | 0.057 | 0     | 0.006 | 0.02  | 0.06  | 0.07  | 0     | 0     | 0     | 0.096 | 0.06  | 0     |
| MnO                            | 0.08  | 0.01  | 0.05  | 0.004 | 0     | 0.065 | 0     | 0.06  | 0     | 0     | 0     | 0.044 | 0.031 | 0.07  | 0.04  |
| SrO                            | 0.94  | 0.98  | 1.34  | 0.711 | 0.473 | 0.843 | 0.57  | 0.52  | 0.55  | 0.856 | 0.614 | 0.848 | 0.887 | 0.66  | 0.64  |
| CaO                            | 54    | 54.3  | 54.19 | 54.63 | 54.53 | 54.46 | 55.54 | 53.59 | 54.46 | 54.49 | 54.42 | 54.57 | 54.58 | 55.93 | 55.36 |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.2   | 0.21  | 0.22  | 0.084 | 0.07  | 0.086 | 0.09  | 0.07  | 0.09  | 0.15  | 0.163 | 0.148 | 0.117 | 0.08  | 0.11  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 41.82 | 42.06 | 41.55 | 41.48 | 41.29 | 40.46 | 41.94 | 42.67 | 41.89 | 41.85 | 40.63 | 41.38 | 42.36 | 41.44 | 41.61 |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22  | 0.18  | 0.31  | 0.079 | 0.169 | 0.086 | 0.1   | 0.1   | 0.12  | 0.145 | 0.025 | 0.1   | 0.118 | 0.13  | 0.14  |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.46  | 0.45  | 0.41  | 0.152 | 0.103 | 0.225 | 0.05  | 0     | 0.35  | 0.249 | 0.267 | 0.334 | 0.303 | 0.23  | 0.24  |
| Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0     | 0     | 0     | 0.094 | 0.033 | 0.057 | 0     | 0     | 0     | 0.064 | 0.055 | 0.092 | 0.044 | 0     | 0     |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0     | 0     | 0     | 0.036 | 0     | 0.194 | 0     | 0     | 0     | 0.109 | 0.019 | 0     | 0.188 | 0     | 0     |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.015 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.046 | 0.039 | 0.035 | 0     | 0     | 0     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.023 | 0     | 0     | 0     | 0.024 | 0     | 0.003 | 0     | 0     | 0     |
| BaO                            | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| F                              | 3.15  | 3.22  | 3.28  | 3.44  | 3.35  | 3.47  | 2.69  | 2.56  | 2.53  | 3.53  | 3.47  | 3.62  | 3.59  | 3.06  | 3.07  |
| Cl                             | 0.01  | 0.01  | 0.03  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| K <sub>2</sub> O               | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    | nd    |
| Somme                          | 101   | 101.5 | 101.5 | 101   | 100.3 | 100.7 | 101.1 | 99.66 | 100.2 | 101.5 | 99.74 | 101.2 | 102.3 | 101.7 | 101.3 |
| O=F                            | 1.33  | 1.36  | 1.39  | 1.45  | 1.41  | 1.46  | 1.13  | 1.08  | 1.07  | 1.49  | 1.46  | 1.52  | 1.51  | 1.29  | 1.29  |
| Total                          | 99.65 | 100.2 | 100.1 | 99.58 | 98.92 | 99.28 | 100   | 98.58 | 99.13 | 100   | 98.28 | 99.69 | 100.8 | 100.4 | 99.99 |
|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.034 | 0.025 | 0.008 | 0     | 0     | 0.008 | 0     | 0.036 | 0.019 | 0.006 | 0.009 | 0     | 0.013 | 0.002 | 0.02  |
| Mn                             | 0     | 0.003 | 0.005 | 0.016 | 0     | 0.001 | 0     | 0.025 | 0     | 0     | 0.002 | 0.009 | 0     | 0.004 | 0.001 |
| Sr                             | 0.075 | 0.051 | 0.068 | 0.104 | 0.06  | 0.07  | 0.078 | 0.051 | 0.062 | 0.001 | 0     | 0     | 0.077 | 0.053 | 0.065 |
| Ca                             | 9.86  | 9.868 | 9.872 | 9.77  | 9.86  | 9.894 | 9.814 | 9.864 | 9.863 | 9.94  | 9.936 | 9.933 | 9.862 | 9.857 | 9.857 |
| Na                             | 0.031 | 0.03  | 0.023 | 0.062 | 0.053 | 0.028 | 0.059 | 0.024 | 0.027 | 0.031 | 0.052 | 0.007 | 0.024 | 0.06  | 0.033 |
| La                             | 0     | 0.01  | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 0.01  | 0.01  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0.01  | 0.01  |
| Ce                             | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.01  | 0.02  | 0.01  | 0.01  | 0     | 0     | 0.02  | 0.02  | 0.02  | 0.03  |
| Pr                             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Sm                             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01  |
| Gd                             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Y                              | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Ba                             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.02  | 0.02  | 0     | 0.02  | 0     | 0     | 0     |
| Site A                         | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    | 10    |
| Si                             | 0.05  | 0.042 | 0.041 | 0.008 | 0.007 | 0.045 | 0.002 | 0.016 | 0.014 | 0.043 | 0.133 | 0.089 | 0.065 | 0.006 | 0     |
| P                              | 6.068 | 5.818 | 5.804 | 5.929 | 5.817 | 5.936 | 5.976 | 6.15  | 6.132 | 5.959 | 5.88  | 5.794 | 5.973 | 5.924 | 6.052 |
| Al                             | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.02  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Site C                         | 6.118 | 5.86  | 5.845 | 5.937 | 5.824 | 5.981 | 5.978 | 6.166 | 6.146 | 6.022 | 6.013 | 5.883 | 6.038 | 5.93  | 6.052 |
|                                |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
| F                              | 1.573 | 1.611 | 1.706 | 1.959 | 1.856 | 1.839 | 1.821 | 1.745 | 1.762 | 2.034 | 2.171 | 1.955 | 1.572 | 1.944 | 1.789 |
| Cl                             | 0.003 | 0.009 | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.006 | 0     | 0     |

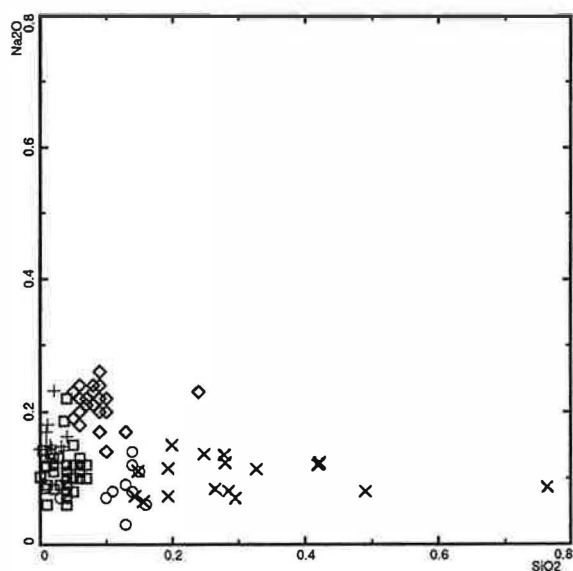
**Tableau III-4:** Analyses chimiques représentatives des apatites provenant de sövites (Sov), de carbonatites à magnésite (CarMg), de pyroxénites (Pyrx), de syénites (Sy) et de nodules (Nod). Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations du site A = 10.

FACIES = □ SOV + CARMG × PYRX ◇ SY ○ NOD



**Figure III-11:** Distribution des teneurs en SrO et TR légères (en pourcentage poids) dans les apatites de sövites (SOV), de carbonatites à magnésite (CARMG), de pyroxénites (PYRX), de syénites (SY) et de nodules (NOD).

FACIES = □ SOV + CARMG × PYRX ◇ SY ○ NOD



**Figure III-12:** Distribution des teneurs en Na<sub>2</sub>O et SiO<sub>2</sub> dans les apatites. Mêmes symboles que dans la figure précédente.



## B- La cathodoluminescence des apatites

### a- Introduction

L'apatite est un minéral le plus souvent cathodoluminescent (Mariano & Ring, 1975 ; Mariano, 1978 ; Knuston et al., 1985 ; Roeder et al., 1987 ; Mariano, 1988 ; Marshall, 1988 ; Rémond et al., 1992 ; Blanc et al., 1994). Cette cathodoluminescence (CL) est due à la présence d'impuretés (substitution d'éléments et lacunes). Les principaux éléments activateurs (ou coactivateurs) (CL) des apatites sont  $Mn^{2+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{2+}$  et  $Eu^{3+}$  (Mariano & Ring, 1975) lorsque leurs concentrations sont faibles (< 100 ppm). La luminescence des apatites permet des études de zonations chimiques, de textures et d'hétérogénéités, elle peut être aussi utilisée dans des travaux d'exploration des carbonatites (Mariano, 1978). L'interprétation des spectres (CL) des apatites est principalement basée sur des travaux comparatifs entre les apatites naturelles et les apatites de synthèse dopées en éléments traces connus.

L'étude (CL) des apatites provenant des différents faciès de Lueshe a permis de distinguer plusieurs types de luminescence (faciès dépendantes), et de mettre en évidence de subtiles zonations chimiques indétectables en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés) et en microsonde électronique. Le traitement des spectres d'émission (CL) a permis de préciser la nature chimique des activateurs.

### b- Méthodologie

Les contrastes colorés de (CL) apparaissant entre les apatites des différents faciès (sövite, syénite, nodule, pyroxénite, carbonatite à magnésite et minéral apatitique) ont été observés et photographiés grâce à un appareillage à cathode froide de type Technosyn Mark II monté sur un microscope optique (Université de Paris VI). Des informations complémentaires (sur les zonations) ont été obtenues en couplant l'imagerie MEB et (CL). Pour déterminer les éléments activateurs de la luminescence des apatites, des échantillons représentatifs ont été étudiés (à l'Université de Paris VI) en spectrométrie (CL) avec un MEB Jeol JSM 840A équipé d'un spectromètre de (CL) (Blanc et al., 1992 ; Blanc et al., 1994). Les spectres (CL) bruts, c'est à dire non lissés et non corrigés de la réponse de l'appareil, ont été décomposés en courbes gaussiennes par la méthode des moindres carrées (logiciel IGOR). La décomposition a été réalisée sur des spectres dont l'énergie est exprimée par le nombre d'ondes (l'inverse de la longueur d'onde) en accord avec les travaux expérimentaux (El ali, 1989). Les positions des pics et leurs indexations ont été déterminées en fonction des résultats de la décomposition.

### c- Résultats

#### c<sub>1</sub>- Les apatites des sövites

Les apatites dans les sövites présentent en (CL) des colorations grises à gris rosâtre (**figure III-13A**). L'étude (CL) met fréquemment en évidence des zonations répétitives à alternance de bandes grises et de bandes gris rosâtre (**figure III-13B**). Il faut noter que ces zonations d'apatite sont indécélables en imagerie MEB. Les spectres (CL) décomposés des deux types de luminescence sont donnés dans les **figures III-14 et III-15**. Ces deux spectres présentent un pic intense à 340-341 nm (3.63-3.64 eV) qui est considéré comme étant le pic intrinsèque (Marshall, 1988).

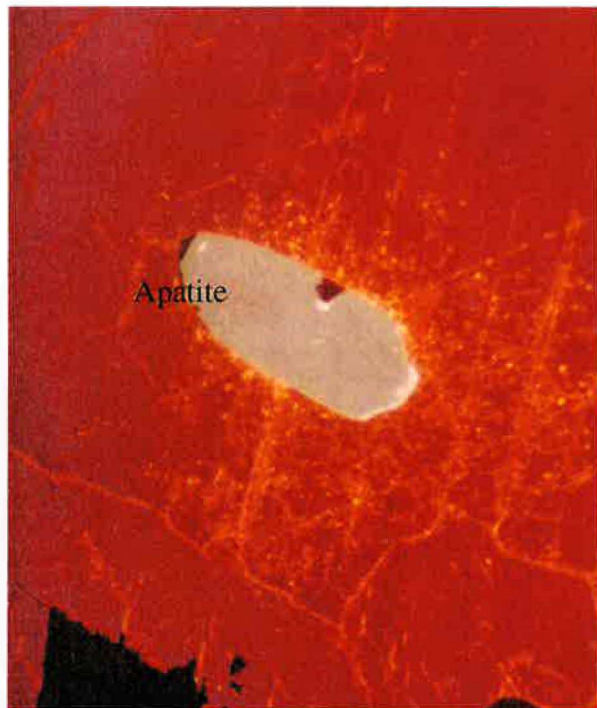


Figure 13A: Cristal d'apatite dans une sövite présentant en cathodoluminescence (CL) des zonations répétitives à alternance de bandes grises et de bandes gris-rôsatres. Les contrastes de couleurs et d'intensité lumineuse ont été observés grâce à un appareillage de CL à cathode froide de type Technosyn Mar

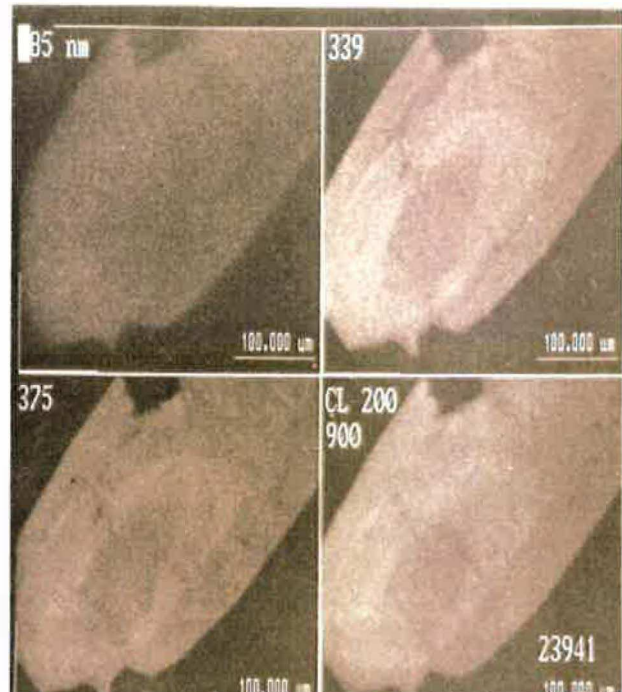


Figure 13B: Image cathodoluminescence (MEB Jeol JSM 840A équipé d'un appareillage de CL) du même cristal que l'image précédente à différente longueur d'onde (285 nm, 339 nm, 375 nm et entre 200 et 900 nm ). CL, X 10.

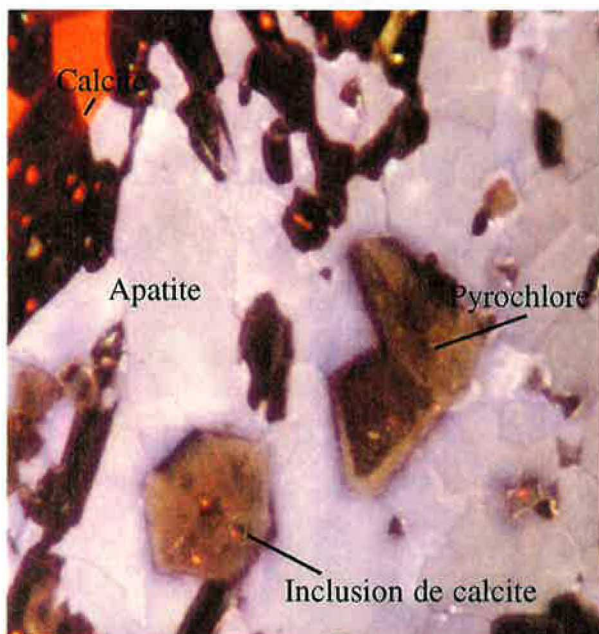


Figure 13C: Cristaux d'apatite de teinte (CL) bleu violacée à mauve dans une pyroxénite. On peut remarquer des cristaux automorphes de pyrochlore faiblement luminescent renfermant des inclusions de calcite (teinte orangée). CL, X20.

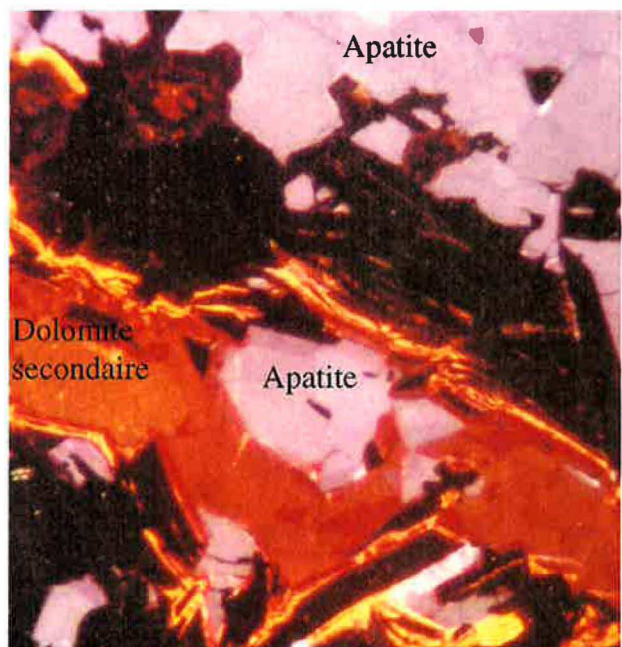
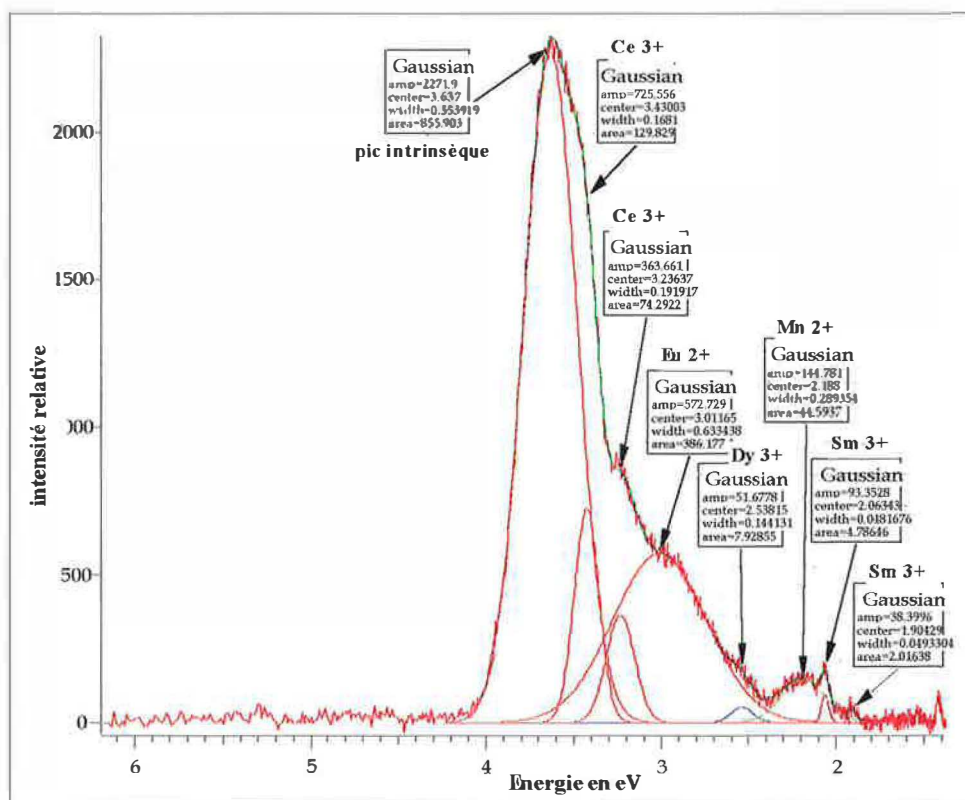
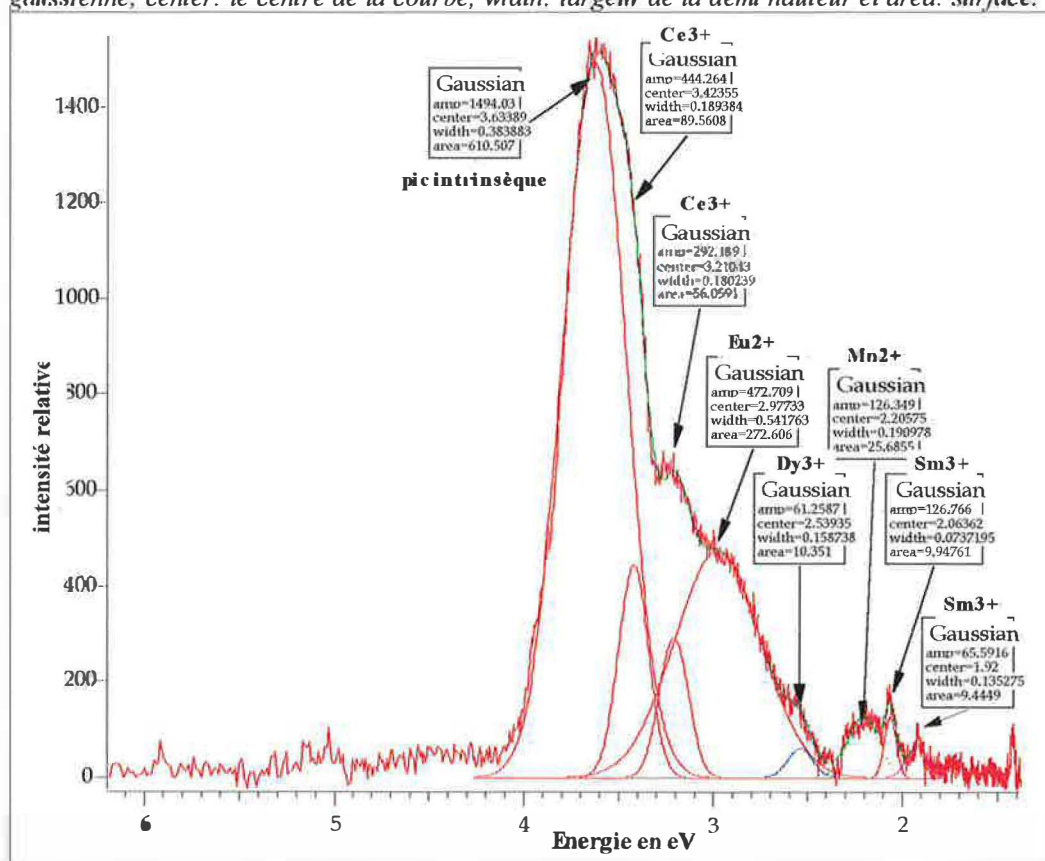


Figure 13D: Cristaux d'apatite de teinte (CL) bleu violacée à mauve dans une carbonatite à magnésite. On peut noter la présence de relique d'apatite dans une veine hydrothermale à dolomite secondaire. CL, X 20.



**Figure III-14:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone grise d'une apatite provenant de sövite. L'énergie des émissions radiatives est exprimée en eV ( $1239,8 \cdot 1/\lambda$ ),  $\lambda$  en nm. Amp: amplitude de la courbe gaussienne; center: le centre de la courbe; width: largeur de la demi hauteur et area: surface.



**Figure III-15:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone gris rosâtre du même cristal d'apatite de la figure précédente.



Par rapport aux zones grises, les spectres des zones gris rosâtre (figure III-14 et III-15) ne montrent pas de différences qualitatives. On peut remarquer néanmoins des amplitudes relativement plus hautes des pics à longueur d'ondes supérieures à 400 nm (et inversement des amplitudes plus faibles des pics inférieures à 400 nm).

Les spectres (CL) des zones grises et gris rosâtres présentent une bande respectivement vers 567 nm (2.188 eV) et 562 nm (2.206 eV) caractéristiques de  $Mn^{2+}$  (Roeder et al., 1987 ; Mariano, 1988 ; Filipelli & Delaney, 1993 ; Blanc et al., 1994). La forme du pic intrinsèque est marquée par des épaulements à 361 nm et 383 nm pour les zones grises et 362 nm et 386 nm pour les zones gris rosâtre, qui révèlent la présence de  $Ce^{3+}$  (Portnov & Gorobets, 1969 ; Blanc et al., 1994). Le pic situé à 488 nm correspond à un pic secondaire du  $Dy^{3+}$  (Roeder et al., 1987 ; Mariano, 1988), le pic principal de cet élément, situé à 576-578 nm serait masqué par le pic de  $Mn^{2+}$ . La présence de  $Sm^{3+}$  est confirmée par deux pics à 601 nm et 651 nm (646 nm pour la zone rosâtre) (Roeder et al., 1987 ; Mariano, 1988 ; Blanc et al., 1994). L'intensité relative du pic à 601 nm est plus forte que celle du pic à 651 nm, ce qui est en accord avec les travaux de Mariano (1988).

## c2- Les apatites des carbonatites à magnésite et des pyroxénites

Les apatites de ces deux faciès présentent une teinte bleu violacé, qui peut évoluer vers une couleur mauve au niveau de bordure de grains (figures III-13C et III-13D). Les spectres (CL) de ces apatites (figures III-16 et III-17) sont assez semblables et ne diffèrent entre eux que par les hauteurs de pics. L'indexation de ces derniers révèle le même type d'activateurs que dans les apatites de sövites. Le pic intrinsèque est situé à 340 nm (3.65 eV) pour les apatites de la carbonatite à magnésite et à 337 nm (3.68 eV) pour les apatites de la pyroxénite. Respectivement, les raies à 361 nm et à 358 nm représentent les raies principales de  $Ce^{3+}$ . Les raies secondaires de cet élément sont à 384 nm et 382 nm. Les pics à 426 nm et 409 nm sont attribués à  $Eu^{2+}$ , celles à 485 nm et 486 nm à  $Dy^{3+}$ , celles à 576 nm et 569 nm à  $Mn^{2+}$ , et enfin celles à 600 nm et 604 nm à  $Sm^{3+}$ .

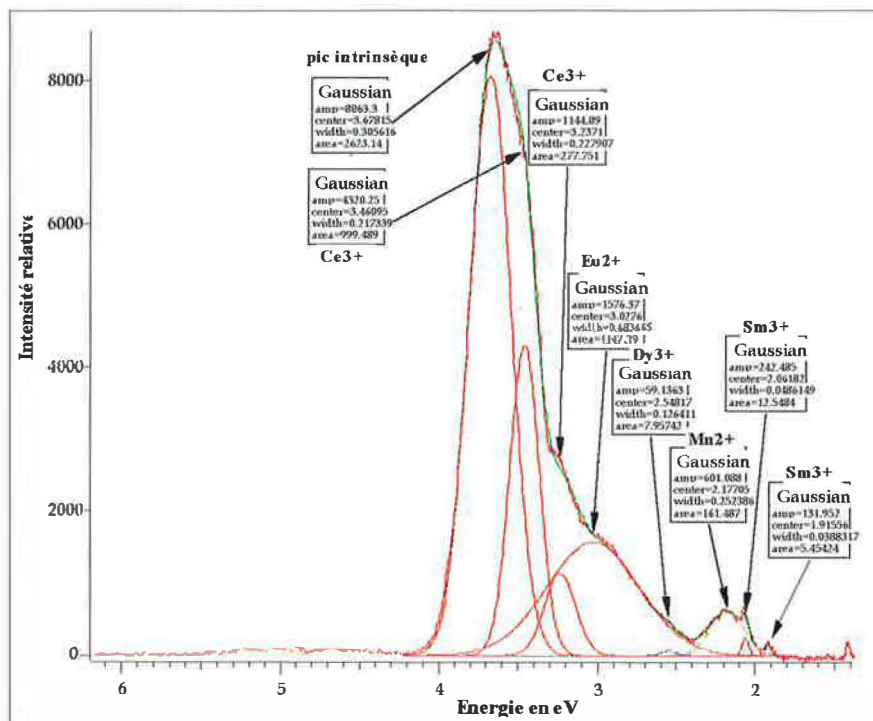
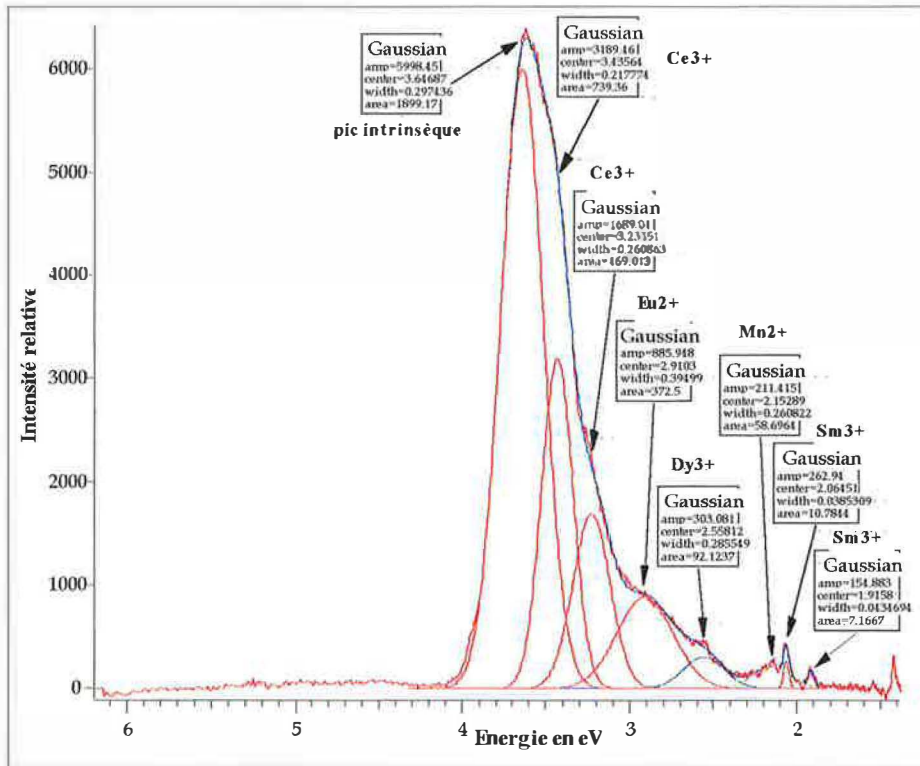


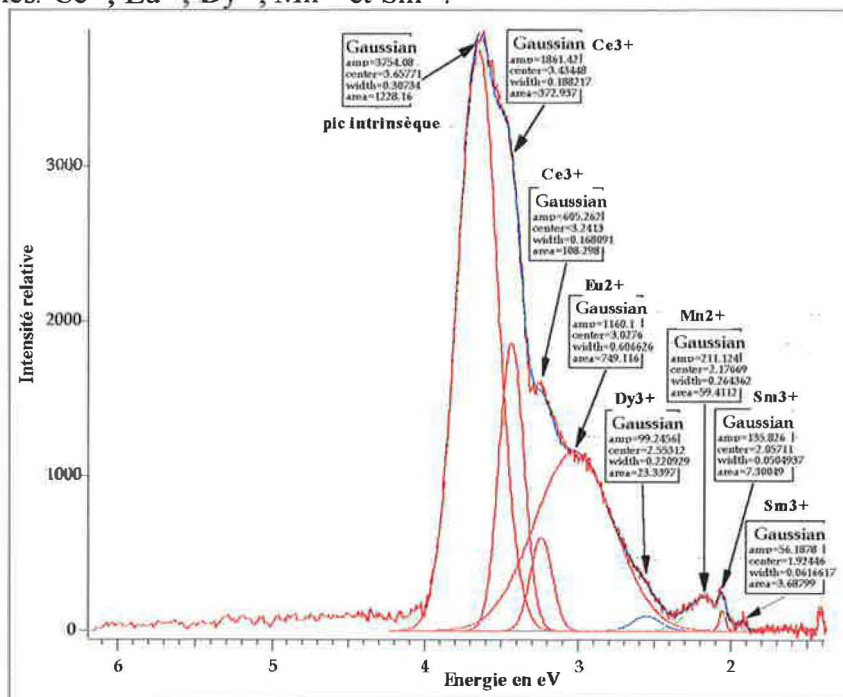
Figure III-16: Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de pyroxénite.



**Figure III-17:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de carbonatite à magnésite.

### c<sub>3</sub>- Les apatites des syénites et des nodules

Les teintes des apatites des syénites et des nodules sont grisâtres. Mais cette coloration n'est pas souvent uniforme sur la totalité du grain, des zones gris rosâtre (parfois périphériques) sont également observées (**figure III-18A, III-18B et III-18C**). A la différence des apatites de sövites, ces subtiles variations de couleur ne se manifestent pas sous forme de zonations répétitives. Les spectres (CL) des apatites de syénite (**figure III-19**) et de nodules (**figure III-20**) sont superposables, les seules différences notées concernent les intensités relatives des raies. On retrouve les mêmes éléments activateurs que dans les apatites des autres faciès:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Figure III-19:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de syénite.

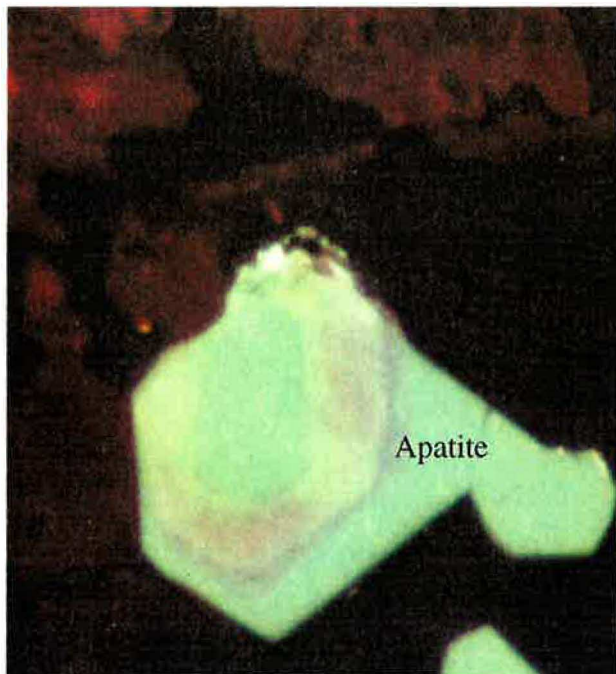


Figure 18A: Cristal d'apatite de teinte (CL) gris à gris-rôsatre dans une syénite. CL, X20.

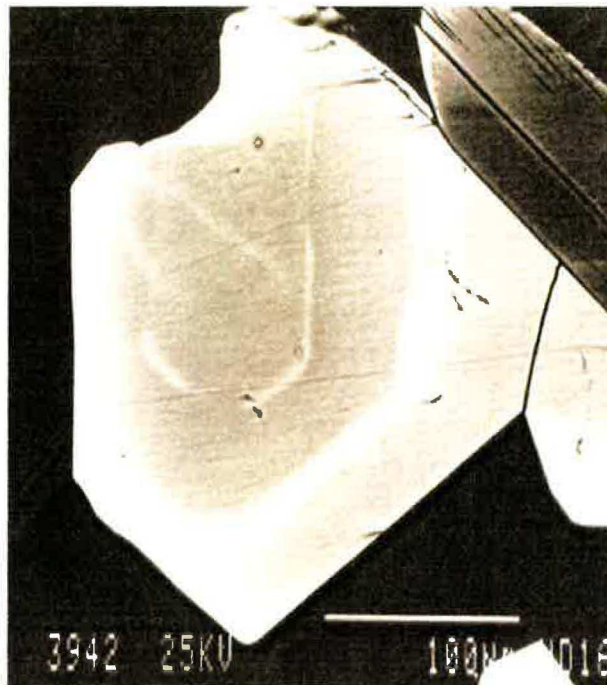


Figure 18B: Image cathodoluminescence (MEB Jeol JSM 840A équipé d'un appareillage de CL) du même cristal que l'image précédente avec une longueur d'onde entre 200 et 900 nm.

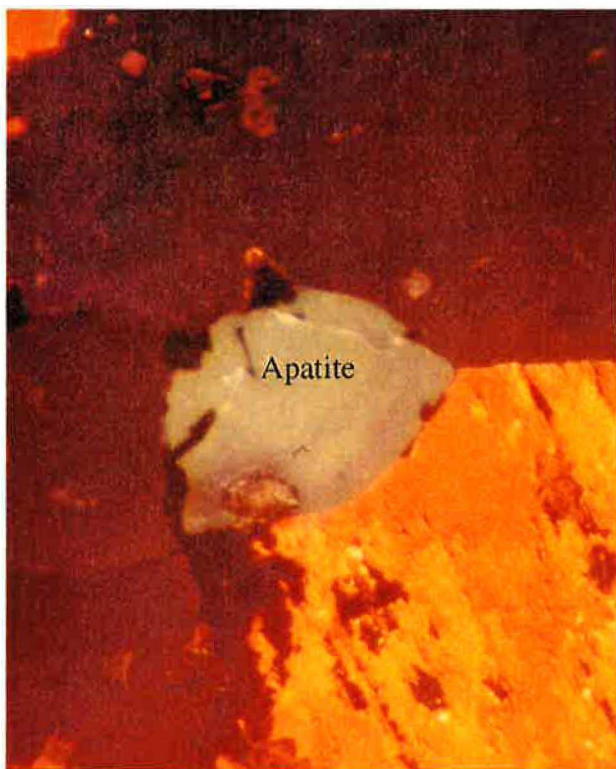


Figure 18C: Cristal d'apatite de teinte (CL) gris à gris-rôsatre dans une nodule. CL, X20.

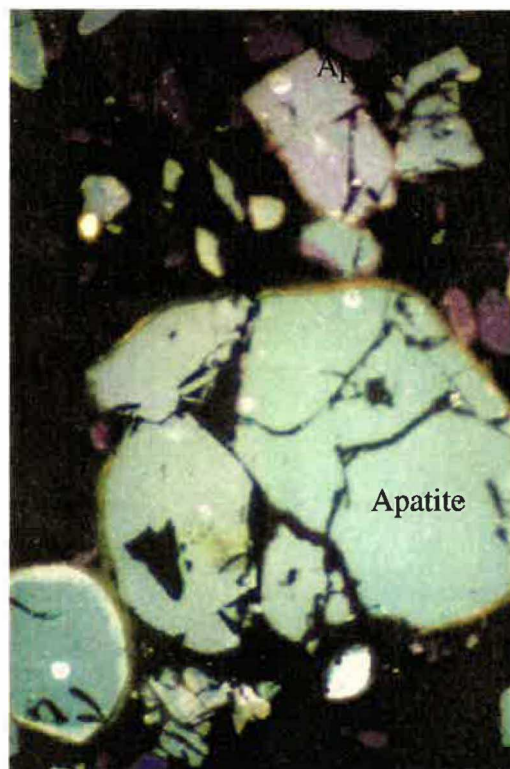


Figure 18D: Cristaux d'apatite de teinte (CL) différentes grise à liseré jaune et / ou gris à gris rôsatre dans le faciès apatitique. CL X 20.



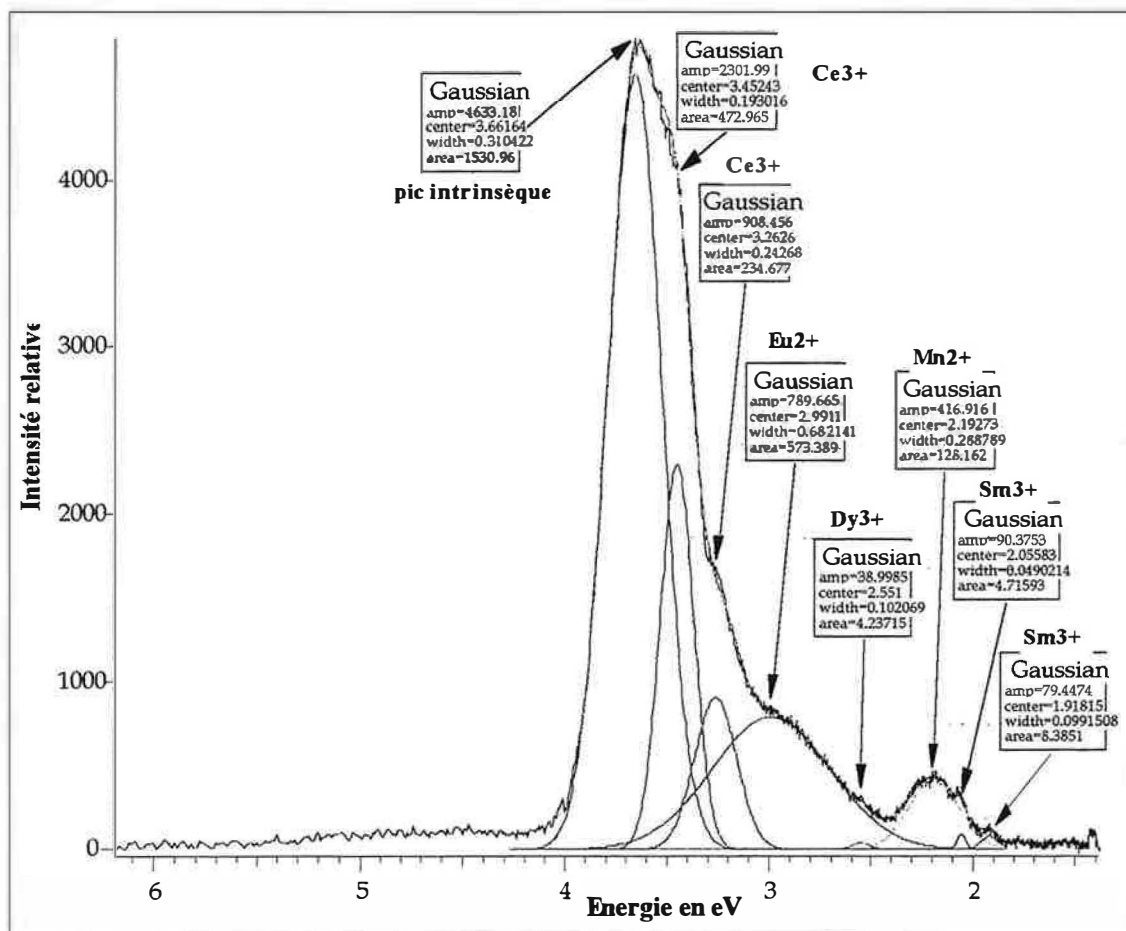


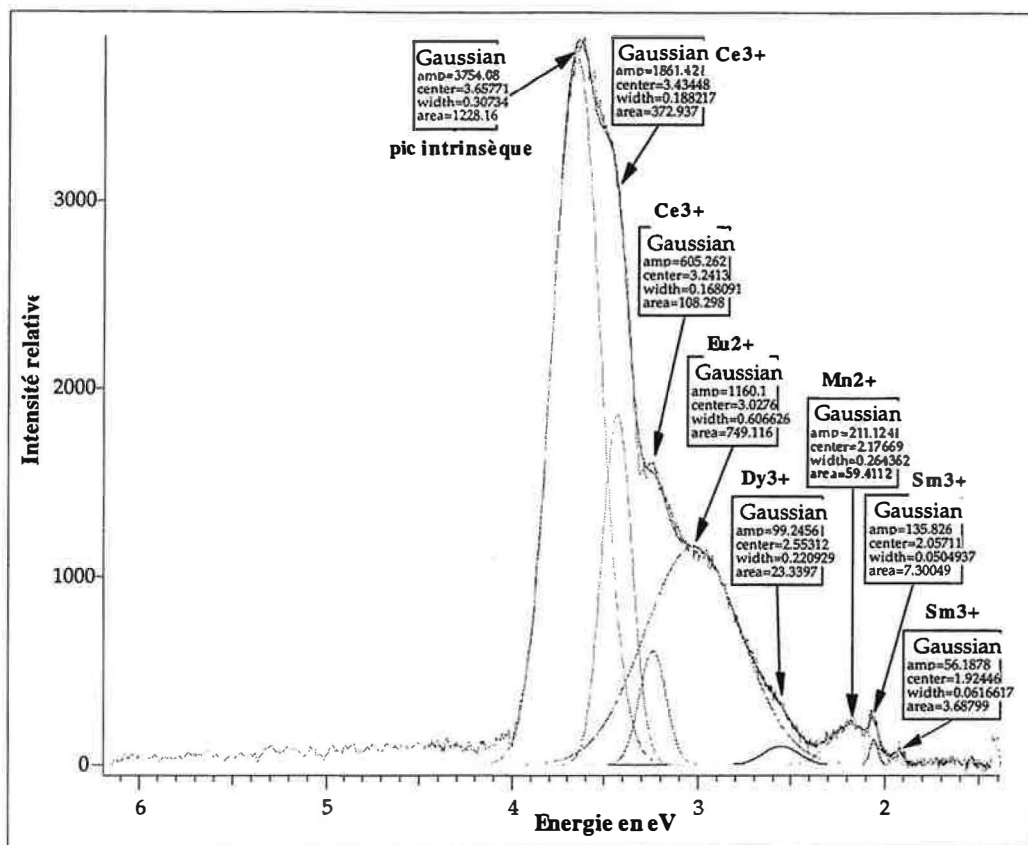
Figure III-20: Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes d'une apatite de nodules.

#### c4- Les apatites du minerai apatitique

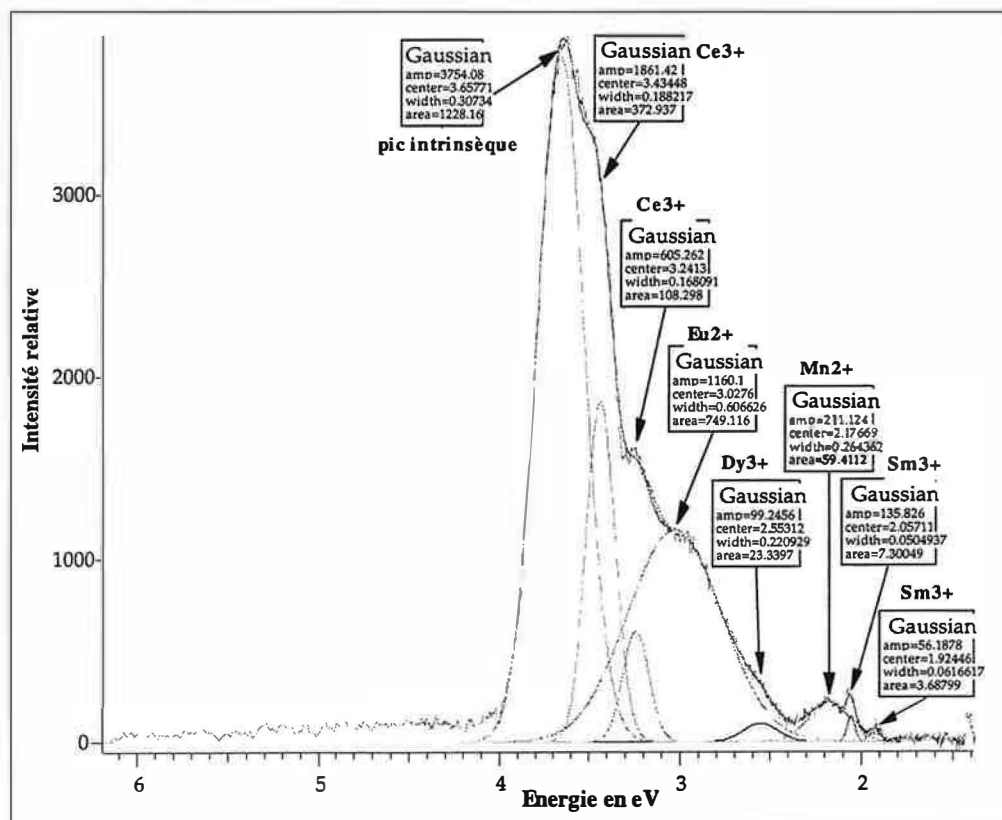
Pour éviter les répétitions inutiles et à titre de comparaison, nous traitons dans cette partie consacrée à la (CL), les apatites du minerai apatitique.

Des lames minces réalisées à partir d'échantillon de minerais apatitiques, ont été également étudiées par (CL). La majeure partie des apatites sont grises et peuvent présenter un liseré externe plus luminescent dans des teintes jaune clair (figure III-18D). Quelques apatites présentent des colorations grise rosâtre. Les spectres acquis sur les apatites grises (figure III-21) et leur liseré externe (figure III-22) ne montrent aucune différence qualitative. A l'image des apatites des autres facies, on n'observe que des différences d'intensités relatives des raies d'émission. Les activateurs sont identiques à ceux des autres apatites.





**Figure III-21:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes de la zone grise d'une apatite du minerai apatitique.



**Figure III-22:** Spectre (CL) décomposé en courbes gaussiennes du liseré externe jaunâtre du même grain d'apatite de la figure précédente.

## d- Discussion

Le fait que les spectres (CL) des apatites des différents faciès sont superposables suggère que les variations de couleur observées résultent, non d'une différence dans la nature de l'activateur, mais plutôt de leurs subtiles variations de concentrations (indécélables en microanalyse). Ces variations seraient amplifiées par la réponse non uniforme de l'appareil, les coefficients de correction étant plus forts pour les faibles intensités (M.Pagel et P.Blanc communication orale) et variables en fonction de la longueur d'onde. Les principaux éléments activateurs sont des TR ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) et  $\text{Mn}^{2+}$ . La présence du pic de  $\text{Eu}^{2+}$  prouve que dans les apatites de Lueshe Eu n'est pas présent uniquement sous la forme habituelle  $\text{Eu}^{3+}$ . Le rapport  $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$  reflète généralement les conditions d'oxydation (fugacité de  $\text{O}_2$ ) lors de la cristallisation des apatites. Le contrôle structural sur l'intensité des pics (CL) de  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  n'est pas très bien connu (Palilla & O'Reilly, 1968, Roeder et al., 1987). Une estimation de la fugacité d'oxygène à partir d'intensités relatives des pics de  $\text{Eu}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  paraît incertaine d'autant plus que le pic caractéristique de  $\text{Eu}^{3+}$  est superposable à celui de  $\text{Mn}^{2+}$ . Ce pic est généralement mieux observé en utilisant une source UV (et non électronique) qui génère un pic  $\text{Mn}^{2+}$  moins intense.

## 3- Conclusion

- Les calcites des syénites sont plus riches en Sr que les autres calcites. Le rapport Mn/Fe des calcites distingue nettement les différents types de calcite. Il faut noter que la gamme de variation du rapport Mn/Fe des calcites des syénites est la même que celle des nodules.
- Les apatites des syénites montrent également un enrichissement en Sr mais aussi en TR légères. Les teneurs en F des apatites des syénites et celles des nodules varient dans les mêmes proportions. Les apatites des pyroxénites ont les plus fortes teneurs en Si.
- Les apatites des différents faciès de Lueshe montrent des couleurs (CL) variables (grise, grise-rosâtre, bleu violacé, mauve et jaune clair). Dans le cas des apatites de sövite, il a été possible de caractériser par imagerie (CL) des zonations répétitives, alors que ces dernières n'ont pu être mises en évidence sur les images MEB (en mode électrons rétrodiffusés). L'appréciation précise des teintes de luminescence n'est pas toujours aisée à déterminer, elle reste subjective. La décomposition des spectres (CL) permet de s'affranchir de cette difficulté, et donne les positions et les intensités des pics des différents activateurs et coactivateurs. L'indexation de ces pics est fortement concordante avec les données de littérature.

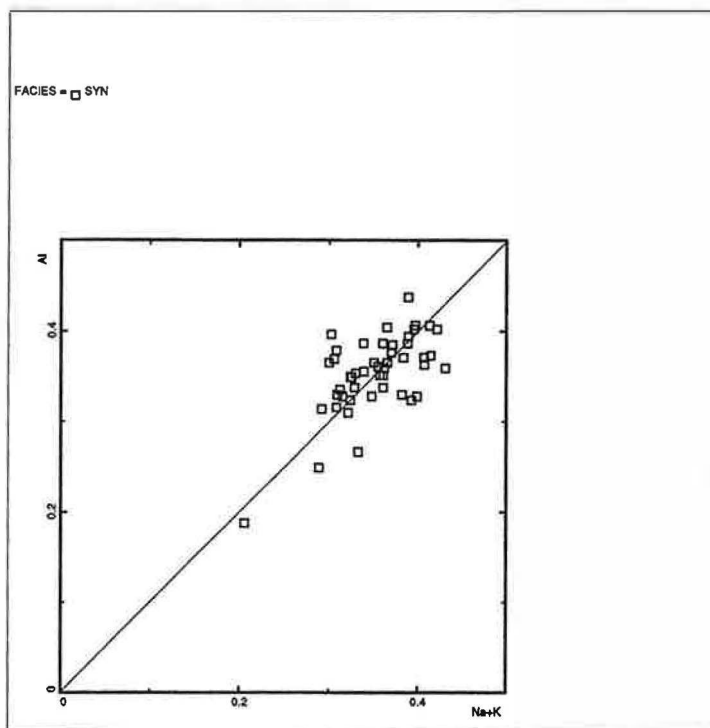
## IV- Géochimie des roches fraîches

### 1- Les syénites

Le travail de synthèse de la classification des syénites réalisé par Sørensen (1979) est basé sur des critères géochimiques et minéralogiques. Ainsi les syénites néphéliniques peuvent être divisées en deux groupes: le groupe des syénites miaskitiques, et celui des syénites agpaïtiques, qui sont caractérisés respectivement par un rapport  $\text{Al}/(\text{Na}+\text{K})$  (en proportion atomique) supérieur ou inférieur à 1. Ce rapport est nommé coefficient ou indice d'agpaïcité. Sur le diagramme binaire Al en fonction de  $\text{Na} + \text{K}$  de la **figure III-23**, la majeure partie des syénites de Lueshe appartient au groupe miaskitique. Cependant d'autres syénites sont agpaïtiques. Entre ces deux compositions, il existe certaines syénites à composition intermédiaire (coefficient d'agpaïcité proche de 1).

Le caractère miaskitique dominant des syénites de Lueshe a été prouvé par d'autres études (Maravic & Morteani, 1980 ; Maravic et al., 1989). Cette tendance miaskitique est renforcée

par la composition minéralogique, en particulier la présence du pyrochlore et zircon, qui est concordante avec les critères minéralogiques discutés par Sørensen (1979).

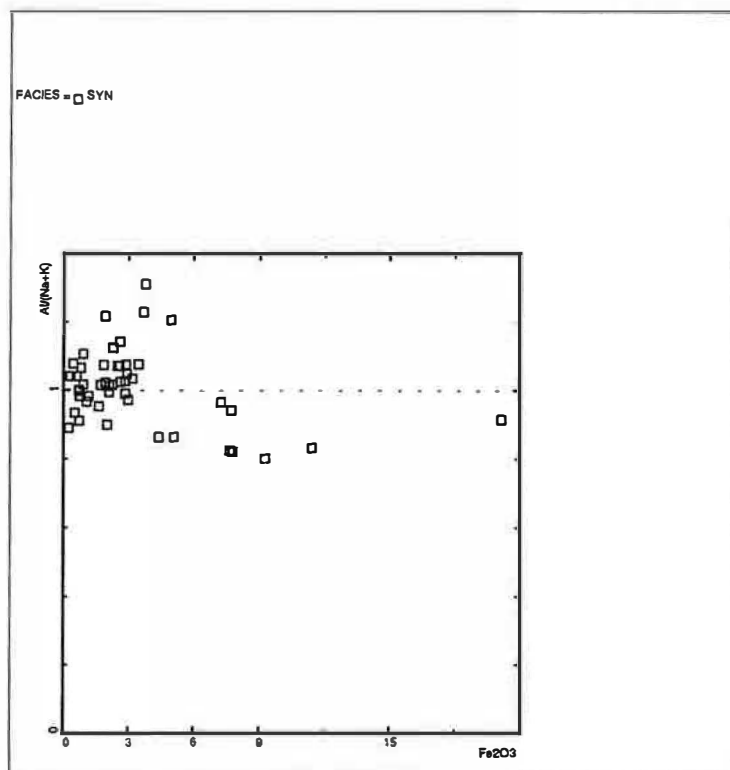


**Figure III-23:** Diagramme binaire Na+K en fonction de Al (en proportion atomique) montrant la distribution des syénites de Lueshe par rapport au coefficient d'agpaicité.

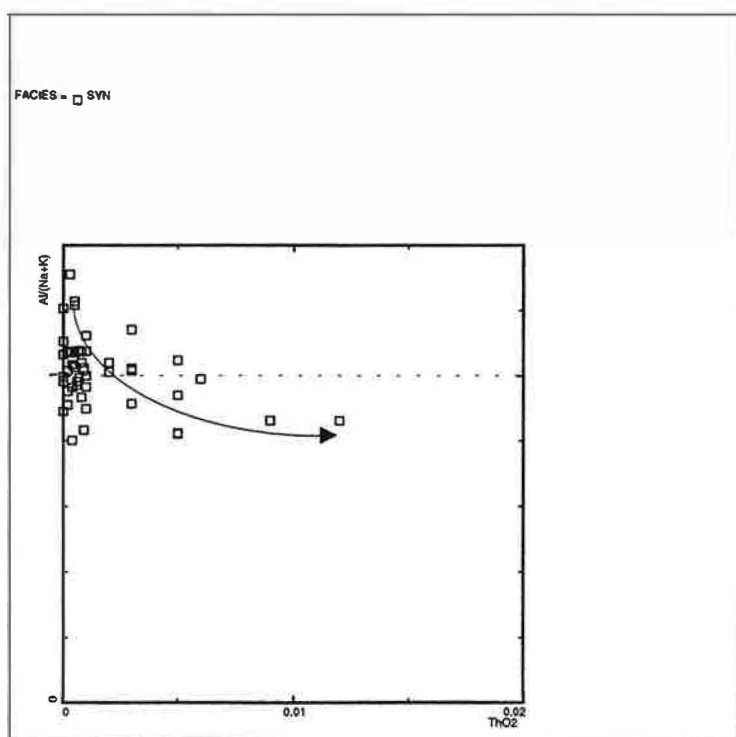
Comme le montre la **figure III-24**, les syénites agpaitiques sont plus riches en fer que les syénites miaskitiques. La teneur moyenne en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  des syénites agpaitiques est de l'ordre de 7% (en poids d'oxyde) alors que celles des syénites miaskitiques est proche de 3%. Cette même tendance est observée pour P, Li et Th (**figure III-25**). La teneur maximale en  $\text{P}_2\text{O}_5$  dans la syénite agpaitique est de 2.2 %, tandis que dans la syénite miaskitique elle ne dépasse que rarement 0.5%. Dans les deux types de syénites, l'apatite est le minéral porteur du phosphore.

L'enrichissement en ces éléments serait concordant avec le processus de différenciation magmatique d'un magma enrichi en alcalin, à partir duquel cristallise d'abord la syénite miaskitique suivie par la syénite agpaitique enrichie en certains éléments lithophiles et radioactifs.

Les syénites sont les roches les plus riches en Zr parmi toutes les roches du complexe de Lueshe. Les teneurs en  $\text{ZrO}_2$  sont variables dans les syénites sans aucune tendance significative entre les syénites agpaitiques et miaskitiques. Les concentrations en cet oxyde varient de 0.01 à 0.98 % (en poids d'oxyde), la valeur moyenne est de l'ordre de 0.3 %. Zr (et Hf) est porté essentiellement par le zircon, de très faibles proportions sont présentes dans les minéraux contenant Ti.



**Figure III-24:** Diagramme binaire coefficient d'albitité  $Al/(Na+K)$  en fonction de  $Fe_2O_3$  montrant la tendance d'enrichissement en fer des syénites agpaitiques.



**Figure III-25:** Diagramme binaire coefficient d'albitité  $Al/(Na+K)$  en fonction de  $ThO_2$  montrant la tendance d'enrichissement en Th des syénites miaskitiques aux syénites agpaitiques.

## 2- Les carbonatites

Il est généralement admis que la composition chimique des magmas carbonatitiques évolue selon la séquence suivante: calcio-carbonatite → magnésio-carbonatite → ferro-carbonatite. Mais ce modèle, supposant une origine commune des carbonatites, se trouve confronté dans la nature à plusieurs difficultés, en particulier celles d'ordre géochimique (Brögger, 1921 ; Bailey, 1993). En effet, à Lueshe, les compositions chimiques des carbonatites présentent plusieurs disparités rendant l'affiliation sövite → béforsites incertaine.

Les TR sont caractéristiques des carbonatites. Pratiquement toutes les carbonatites affichent un net enrichissement en TR au cours de leurs évolutions magmatiques et post-magmatiques (Bedson, 1983 ; Hamilton & Bedson, 1986 ; Möller, 1989 ; Woolley & Kempe, 1989). De ce fait, le degré de différenciation des différents types de carbonatites a été évalué par les teneurs en TR et plus particulièrement par les TR légères.

Comme le montre le diagramme binaire  $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3$  (en pourcentage poids) en fonction de MgO, hormis deux échantillons de béforsites à magnésite marqués par un enrichissement en TR (corrélé à un léger appauvrissement en MgO) dû à une altération hydrothermale (Cf chapitre V), un appauvrissement en MgO apparaît dans les béforsites depuis les béforsites à magnésite au béforsites à calcite en passant par les béforsites (sens strict) (**figure III-26A**). Cette évolution est moins visible pour les échantillons de béforsites à ankérite. Les TR légères séparent ces béforsites à ankérite en deux groupes: le premier a les mêmes teneurs en TR légères que les béforsites (s.s.) et le second groupe est le plus riche en TR légères par rapport aux autres types de béforsites. Ces fortes teneurs en TR légères de ce groupe sont probablement dues à la présence de monazite observée dans les veinules et fractures de ces béforsites à ankérite (Cf. Chapitre V).

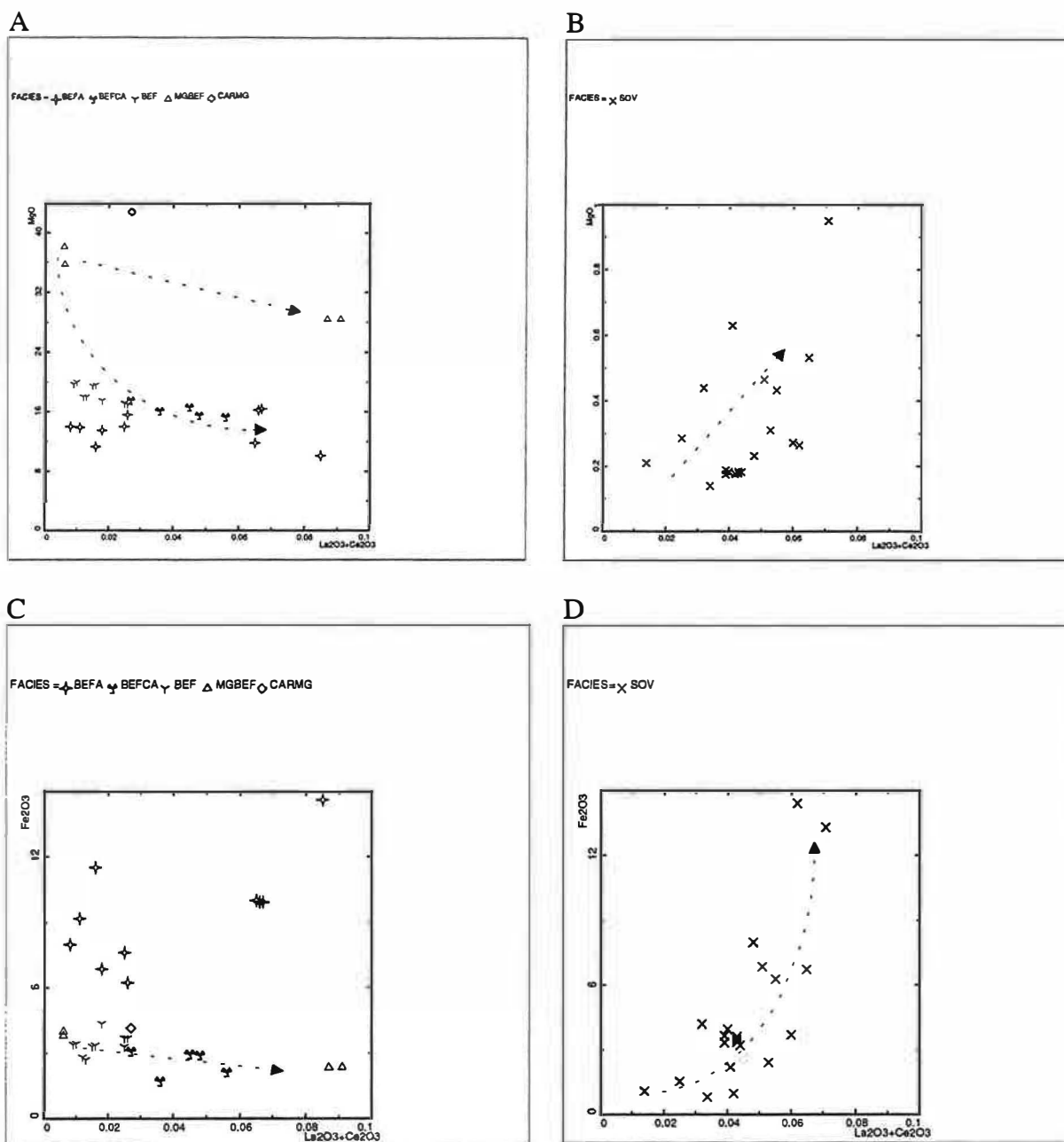
Il faut remarquer l'absence de roches à composition intermédiaire entre les béforsites à magnésite et les autres types de béforsites.

Pour les échantillons de sövites, on observe au contraire une tendance à un enrichissement en MgO dans les roches les plus différenciées (**figure III-26B**).

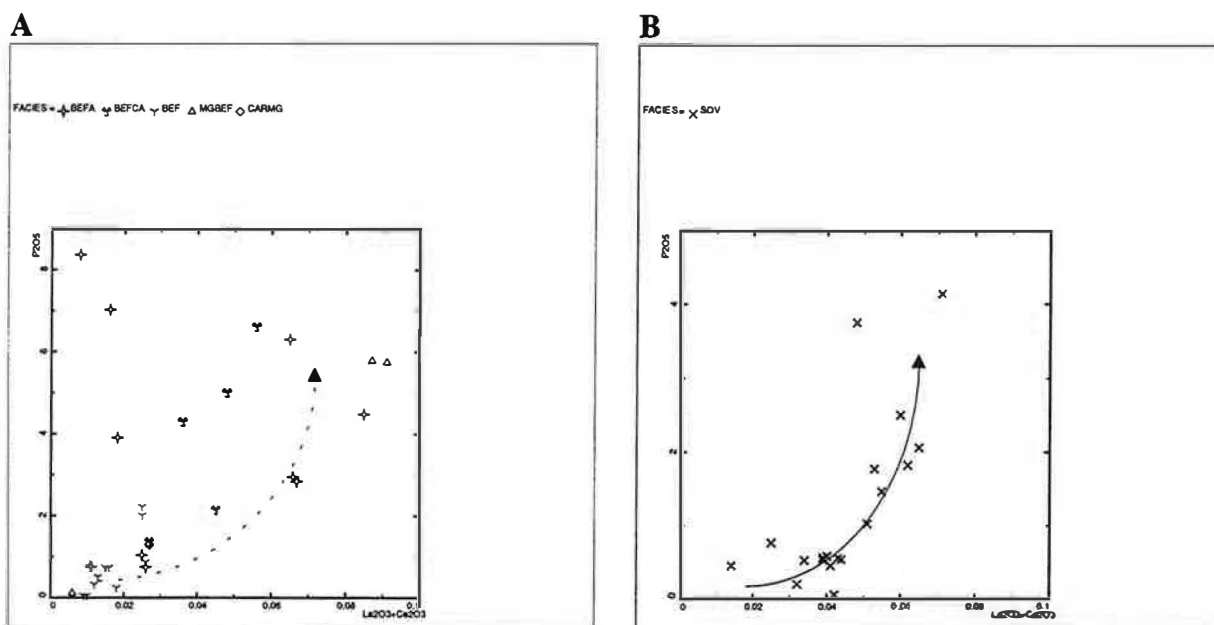
Les variations chimiques enregistrées pour  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont en pourcentages pondéraux: 2.7-4.4 dans les béforsites ; 6.2-14.6 dans les béforsites à ankérite ; 1.7-3.9 dans les béforsites riches en Ca, 2.34-4 dans les béforsites à magnésite. La carbonatite à magnésite présente une teneur de 4.15. Une large gamme de variation en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (0.8-14.4) est marquée au niveau des échantillons de sövite.

La projection des compositions des béforsites sur le plan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -( $\text{La}_2\text{O}_3+\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) (**figure III-26C**), sur lequel on peut définir une tendance évolutive avec un appauvrissement en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  suivant la séquence suivante: béforsites à magnésite (excepté les échantillons hydrothermalisés) → béforsites → béforsites riches en Ca. Pour les béforsites à ankérite aucune tendance notable ne se marque au niveau de cet oxyde. La **figure III-26D** montre que les sövites de Lueshe se distribuent selon une tendance évolutive marquée par un enrichissement en fer.

La grande majorité des points représentatifs des différents types de béforsites montre un enrichissement en  $\text{P}_2\text{O}_5$  corrélé à l'enrichissement en TR (**figure III-27A**). Cette corrélation est bien marquée pour les échantillons de sövites (**figure III-27B**) dans lesquelles  $\text{P}_2\text{O}_5$  varie entre 0.06 et 4.1%.



**Figure III-26:** Distribution des différents types de béforsites et des sövites dans le diagramme  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$  en fonction de MgO (A et B) et en fonction de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (C et D). Dans A la tendance évolutive est soulignée par la flèche courbe en pointillés et la flèche correspond à l'altération hydrothermale des béforsites à magnésite. Dans B, C et D la tendance évolutive est soulignée par la flèche en pointillés. Symboles: BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA: Béforsite riche en Ca, BEF = béforsite, MGBEF = Béforsite à magnésite et CARMG = carbonatite à magnésite.



**Figure III-27:** Distribution des différents types de béforsites (A) et sövite (B) dans le diagramme  $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3$  en fonction de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La tendance évolutive est soulignée par la flèche en pointillés. Symboles: Mêmes symboles que la figure III-26.

### 3- Distribution de certains éléments chimiques dans les carbonatites et les roches qui leur sont associées

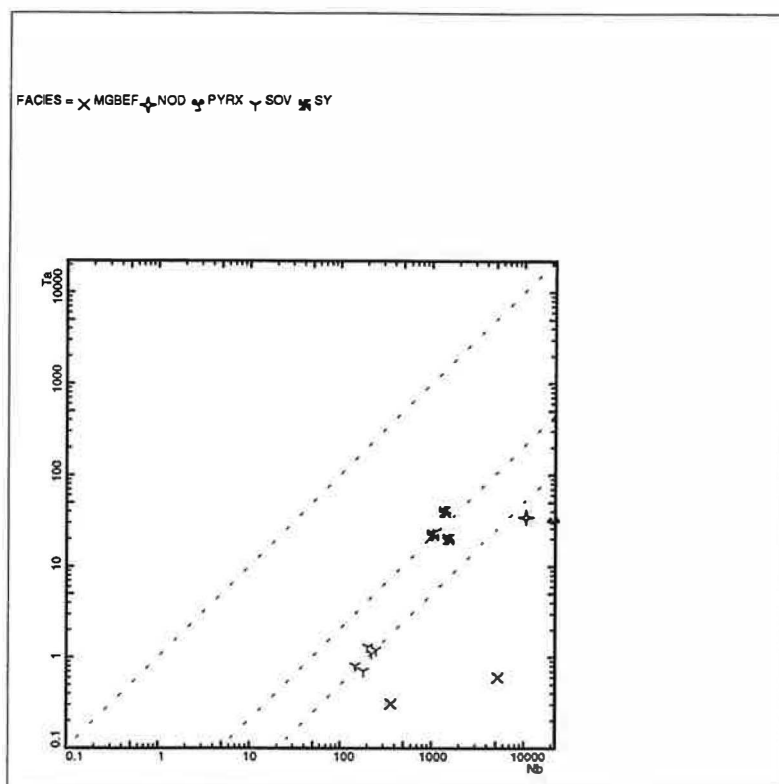
Les roches alcalines (séquence syénitique) non associées aux carbonatites montrent au cours de leur différenciation magmatique une baisse en certains éléments tels que Ca, Sr, Ba, Ti, et Sc, ainsi qu'une anomalie négative en Eu de plus en plus marquée (Haskin et al., 1966 ; Ewart et al., 1968). L'anomalie en Eu et les chutes en Ca, Sr et Ba résultent de la ségrégation des plagioclases, alors que la cristallisation de la titanite et l'ilménite entraîne les baisses en Ti et Sc. Ces roches sont aussi caractérisées par un fort rapport  $\text{Ta}/\text{Nb}$  qui est de l'ordre de 1/10 pour les syénites d'origine crustal et de 1/15 pour celles qui dérivent du manteau supérieur (Heinrich, 1969 ; Wedepohl, 1969). Le découplage du Nb et Ta est parfois observé dans les syénites formées aux derniers stades de l'évolution magmatique ou pendant les processus post-magmatiques. Dans ces cas on peut noter une chute du rapport  $\text{Ta}/\text{Nb}$  (rapport de l'ordre de 1/24 en moyenne).

Les syénites associées aux carbonatites de Lueshe montrent des caractéristiques géochimiques qui les différencient nettement des syénites non associées aux carbonatites.

#### A- Niobium et Tantale

Les teneurs en Nb et Ta dans les roches fraîches du complexe de Lueshe varient considérablement d'un faciès à un autre. Les beforites et les pyroxénites montrent les valeurs les plus faibles du rapport  $\text{Ta}/\text{Nb}$  (figure III-28). Dans les sövites, ces rapports sont compris entre 1/209 et 1/155, alors que les syénites se différencient de tous les autres faciès par de forts rapports  $\text{Ta}/\text{Nb}$  ( $1/77 < \text{Ta}/\text{Nb} < 1/35$ ). Il est particulièrement intéressant de noter que les rapports  $\text{Ta}/\text{Nb}$  des syénites de Lueshe sont plus faibles que ceux reportés dans la littérature pour les syénites non associées aux carbonatites ( $1/10 < \text{Ta}/\text{Nb} < 1/15$ ) (Vinogradov, 1962 ; Zlobin, 1963 ; Eskova et al., 1964 ; Kukharenko et al., 1965 ; Gerasimovsky & Balashov, 1968 ; Gerasimovsky, 1979). Les nodules montrent des rapports  $\text{Ta}/\text{Nb}$  qui varient entre ceux des sövites et des syénites (dans la figure III-28, l'échantillon de nodule analysé a un rapport

proche de celui de la sövite). Ta et Nb sont portés par le pyrochlore qui à l'image des roches présente les mêmes tendances évolutives du rapport Ta/Nb (Cf chapitre VI).



**Figure III-28:** Diagramme binaire Nb en fonction de Ta de quelques échantillons représentatifs de roches fraîches (analyses réalisées par activation neutronique: Ecole des Mines de Saint Etienne). SOV= sövite, PYRX = roche pyroxénite, NOD = nodule, SY = syénite et MG BEF = béforsite à magnésite.

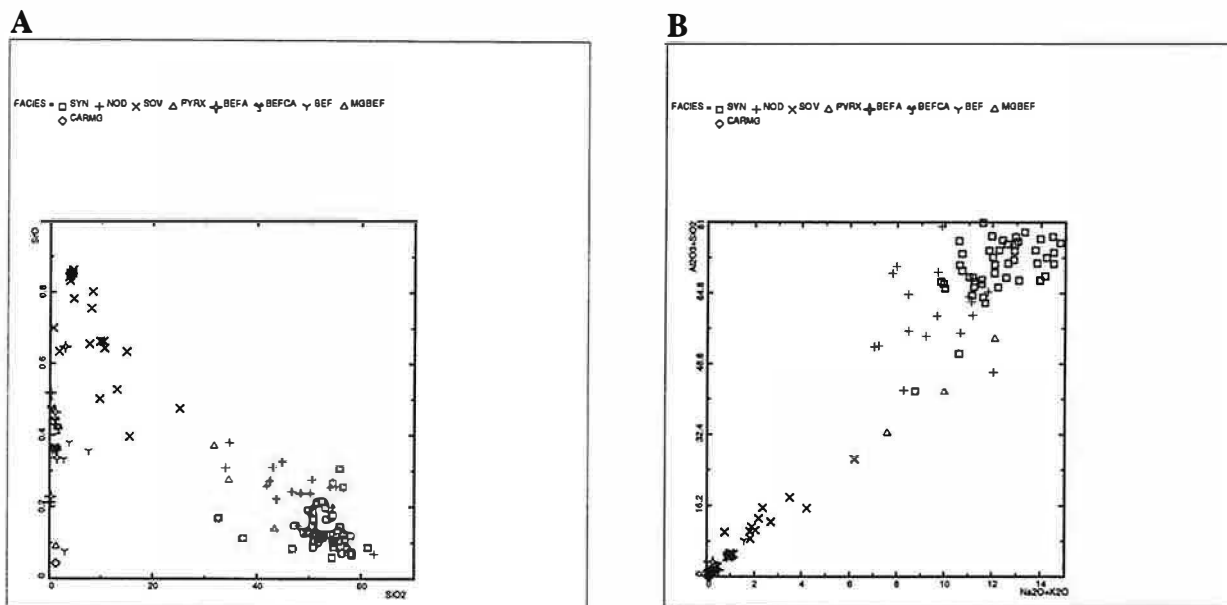
### B- Strontium

Les teneurs en SrO dans les syénites sont faibles (**figure III-29A**) et varient entre 0.06% et 0.31%, la valeur moyenne est de  $0.14\% \pm 0.05$ . Les sövites montrent les plus fortes concentrations en SrO, qui peuvent atteindre 0.86%. Cette richesse en SrO est caractéristique des carbonatites, des valeurs en SrO > 5% sont reportées dans des ferro-carbonatites (Woolley & Kempe, 1989). Les nodules et les pyroxénites présentent une gamme de variation en SrO et SiO<sub>2</sub> comprise entre les compositions des syénites et des sövites. Les carbonatites à magnésite et les béforsites à magnésite sont très appauvries en SrO, alors que les béforsites (s.s.), les béforsites à ankérite et les Ca-béforsites en sont plus enrichies. Cette variabilité des teneurs en SrO dans les différents faciès paraît être corrélée à la présence de minéraux calciques (en particulier la calcite) susceptibles de renfermer Sr par substitution à Ca.

### C- Rapport $(Al_2O_3+SiO_2)/(Na_2O+K_2O)$

Dans un diagramme binaire  $Al_2O_3+SiO_2$  en fonction de  $Na_2O$  et  $K_2O$  (**figure III-29B**), les points représentatifs des carbonatites (tous faciès confondus) et des pyroxénites se distribuent selon une droite qui correspond à un rapport  $Al_2O_3+SiO_2/Na_2O+K_2O$  de l'ordre de 4.8. Ce rapport est variable et plus élevé dans les syénites (4.8-7.24) et les nodules (3.85-8.91). Une telle distribution suggère un déséquilibre entre le magma silicaté et le magma carbonaté qui lui est associé.





**Figure III-29:** A: diagramme SrO en fonction de SiO<sub>2</sub> (en pourcentage poids) montrant les compositions des différentes roches de Lueshe. B: diagramme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> en fonction de Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O montrant la distribution linéaire des points représentatifs des carbonatites et des pyroxénites; les échantillons des syénites et des nodules généralement plus riches en ces oxydes ne montrent pas d'alignement particulier. Symboles: SYN = syénites, NOD = nodules, SOV = sövites, PYRX = pyroxénites, BEFA = béforsite à ankérite, BEFCA = béforsite à cadolomite, BEF = béforsite, MGBEF = béforsite à magnésite, CARMG = carbonatite à magnésite

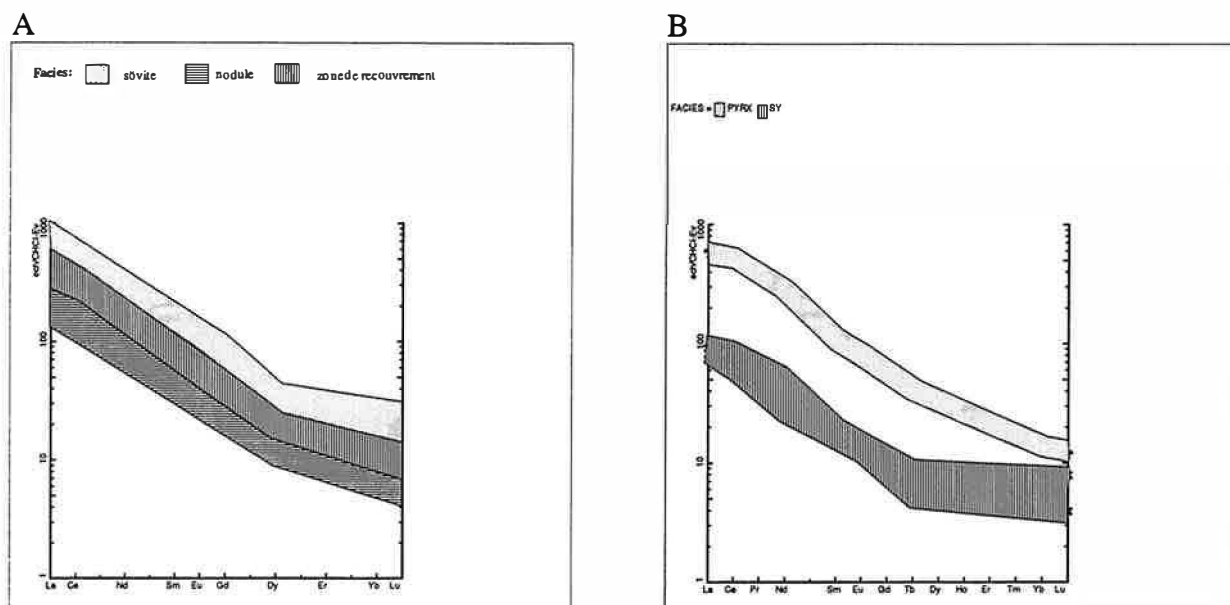
#### D- Les terres rares

L'une des caractéristiques des carbonatites est leur richesse en TR par rapport aux autres types de roches. Les teneurs en TR peuvent être suffisamment élevées pour atteindre des concentrations exploitables. Les concentrations moyennes en TR dans les carbonatites (Woolley & Kempe, 1989) sont croissantes suivant la séquence calcio-carbonatites (0.37% en poids d'oxyde), magnésio-carbonatite (0.42%) et ferro-carbonatite (1%). Cela semble indiquer un accroissement progressif des teneurs en TR qui serait en relation avec l'évolution magmatique. Cette tendance est observée dans de nombreux complexes carbonatitiques (Kapustin, 1980 ; Mian, 1987 ; Le Bas, 1989). Les carbonatites de Lueshe ne montrent pas cette séquence évolutive typique. En effet, se sont les sövites qui présentent les plus fortes concentrations en TR.

La **figure III-30A** situe le domaine de variation des concentrations en TR dans les sövites et leurs inclusions silicatées (nodules). Le domaine de recouvrement entre ces deux types de roches est matérialisé dans la **figure III-30A** par la zone hachurée verticalement. Tous les échantillons montrent un fractionnement important entre TR légères et TR lourdes. Le **tableau III-5** donne des analyses représentatives de ces roches. Les spectres des sövites et des nodules ne montrent pas d'éléments anomaux.

Les roches pyroxénites présentent généralement des concentrations en TR relativement faibles, comparées à celles des sövites (**tableau III-5**), mais plus élevées que celles des syénites. L'allure générale des spectres de TR normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978) des pyroxénites (**figure III-30B**) rappelle celui des sövites. En revanche, celui des syénites en est différent, il se distingue par une forme relativement plate au niveau des TR lourdes. De ce fait, le fractionnement entre TR légères et TR lourdes est plus faible que celui des autres roches du complexe. Les spectres des échantillons des syénites ne montrent pas

d'anomalie négative en Eu. L'absence de cette anomalie constitue l'une des caractéristiques géochimiques les distinguant des syénites non associées aux carbonatites.



**Figure III-30:** A: domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites (Evensen et al. 1978) des sövites (SOV) et des nodules (NOD). La partie hachurée verticalement représente la zone de recouvrement des spectres de ces deux types de roches.

B: domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des syénites (SY) et des pyroxénites (PYRX).

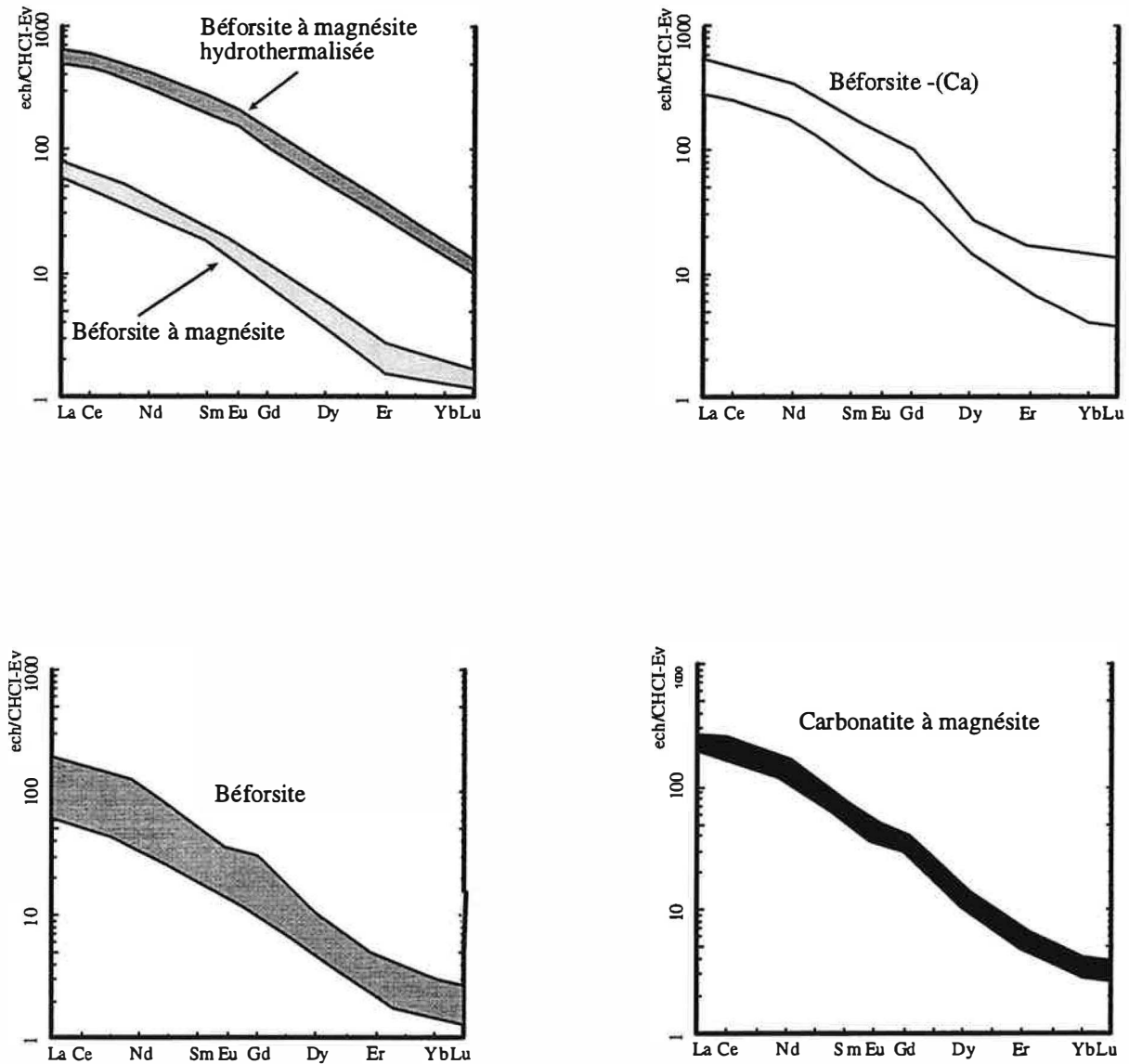
| Faciès | Méthode | La   | Ce   | Nd   | Sm   | Eu   | Gd   | Tb  | Dy   | Er   | Yb   | Lu    | Y    | STR     | (La/Yb) <sub>ch</sub> |
|--------|---------|------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|-------|------|---------|-----------------------|
| SOV    | NAA     | 330  | 670  | 260  | 50   | 15   | nd   | 5.2 | 24.1 | nd   | 6    | 0.8   | 125  | 1486.10 | 37.12                 |
| PYRX   | NAA     | 142  | 335  | 135  | 17   | 4.7  | nd   | 1.5 | nd   | nd   | 2.2  | 0.3   | 19.6 | 657.30  | 43.57                 |
| SY     | NAA     | 18   | 34.5 | 12   | 2.5  | 0.7  | nd   | 0.2 | nd   | nd   | 0.6  | 0.1   | 2.84 | 71.44   | 20.25                 |
| NOD    | NAA     | 100  | 220  | 90   | 15   | 3.9  | nd   | 1.2 | nd   | nd   | 1.4  | 0.2   | 14.8 | 446.50  | 48.21                 |
| MGBEF  | NAA     | 14.5 | 35.5 | 12   | 3.6  | 1.6  | nd   | 0.3 | nd   | nd   | 0.3  | 0.1   | 4.72 | 72.62   | 32.62                 |
| CARMG  | ICP-MS  | 67   | 162  | 78.9 | 12.2 | 3.08 | 9.09 | nd  | 3.99 | 1.28 | 0.77 | 0.276 | 12   | 350.59  | 58.58                 |
| BEF    | ICP-MS  | 66.8 | 149  | 76.5 | 12   | 3.19 | 10.5 | nd  | 3.59 | 1.14 | 0.49 | 0.386 | 12.2 | 335.79  | 92.77                 |
| BEFCA  | ICP-MS  | 126  | 286  | 151  | 22.7 | 5.96 | 22.4 | nd  | 6.4  | 3.25 | 1.03 | 0.416 | 20.3 | 645.46  | 82.57                 |

**Tableau III-5:** Analyses chimiques de sövite (SOV), de pyroxénite (PYRX), de syénite (SY), de nodule (NOD), de béforsite à magnésite (MGBEF), de carbonatite à magnésite (CARMG), de béforsite et de Ca-béforsite (BEFCA), réalisées en activation neutronique (NAA) et en ICP-MS.

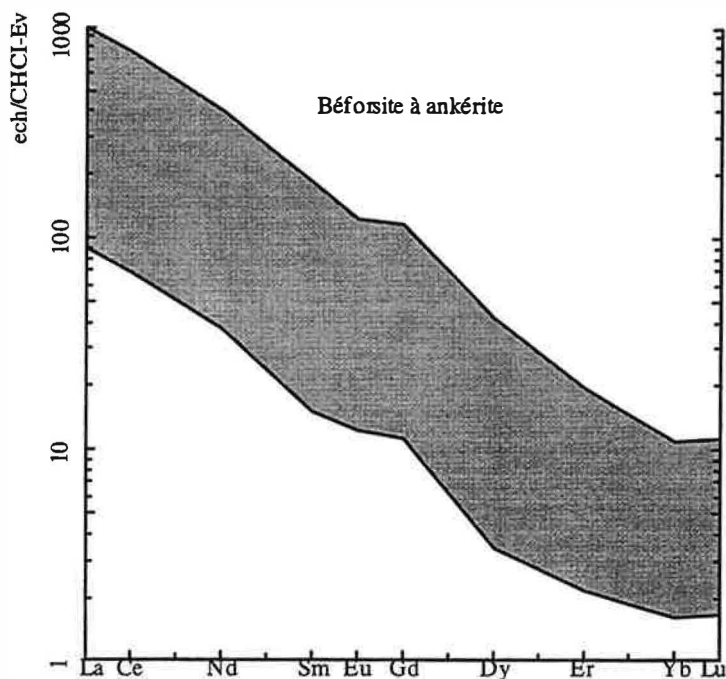
Les résultats d'analyses des béforsites indiquent une grande variation des teneurs en TR d'un type de béforsites à l'autre (tableau III-5). Les béforsites à magnésite (excepté les échantillons hydrothermalisés Cf chapitre V) et les béforsites sont plus pauvres en TR que les sövites (figure III-31). Les Ca-béforsites montrent des concentrations en TR comparables à certaines sövites (les plus pauvres en TR). La tendance à l'enrichissement en TR est bien visible dans la séquence: béforsite à magnésite → béforsites → Ca-béforsites. La carbonatite à magnésite (faiblement hydrothermalisée) montre des concentrations en TR comparables à certaines béforsites. Les concentrations en TR des béforsites à ankérite (figure III-32)

affichent une grande variabilité quantitative balayant pratiquement tous les champs des autres types de béforsites.

Les concentrations en TR des béforsites normalisées aux chondrites (**figure III-31**) montrent un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes, avec une forme sensiblement la même que celle des sövites.



**Figure III-31:** Domaines de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des béforsites à magnésites (MGBEF), de carbonatite à magnésite (CARMG), des béforsites (BEF), des Ca-béforsites (BEFCA) et des carbonatites à magnésite. MGBEF H = béforsites à magnésite hydrothermalisée (à monazite).



**Figure III-32:** *Domaine de variation des spectres de TR normalisés aux chondrites des béforsites à ankérite.*

### **V-Discussion**

La variabilité de la composition chimique des carbonatites dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer: la source et la nature du magma parental, son évolution (cristallisation fractionnée) et ses relations avec les roches alcalines qui lui sont associées (imiscibilité) et les roches encaissantes (fénitisation et contamination). L'origine des carbonatites et des roches alcalines par cristallisation fractionnée ou par imiscibilité (magmas cogénétiques) à partir d'un magma parental alcalin riche en  $\text{CO}_2$ , ou à partir de magmas indépendants (magmas coexistants) est une question qui fait le sujet d'un grand débat. A Lueshe un modèle de genèse du complexe carbonatitique a été proposé par Maravic et al. (1989). Ce modèle suggère que le magma carbonatitique a réagi avec des roches crustales profondes pour former un magma syénitique dans des conditions d'équilibre. L'introduction de la syénite rhéomorphique a précédé celles des carbonatites.

La fusion partielle du manteau supérieur (Mitchell & Brunfelt, 1975 ; Cullers & Medaris, 1977) peut engendrer un magma alcalin. La cristallisation fractionnée (ségrégation de pyroxène, olivine et grenat) de ce magma produit un magma résiduel ijolitique qui par imiscibilité (Le Bas & Handley, 1979 ; Hamilton et al., 1979 ; Freestone & Hamilton, 1980 ; Bowden, 1985) peut donner deux magmas conjugués, l'un carbonatitique riche en TR, l'autre syénitique (Möller, 1989).

Cependant la coexistence, d'un magma carbonaté (Wyllie & Huang, 1975) et d'un magma silicaté indépendants formés à des profondeurs différentes, reste plausible (Möller, 1989). Ces deux magmas pourraient rester en contact lors de leurs injections en profondeur et subir des échanges plus ou moins importants.

En effet, à Lueshe, plusieurs caractères, en particulier géochimiques, laisseraient penser que le magma syénitique ne serait pas cogénétique mais coexistant avec le magma carbonatitique. En considérant préférentiellement les spectres de TR (plus ou moins plats au niveau de TR lourdes), on peut favoriser l'origine crustal des syénites (Maravic, 1989). La forme de ces spectres ne serait que difficilement justifiée en prenant en compte le phénomène d'assimilation des roches (crustales) par un magma silicaté mantéllique au cours de son ascension (cette interaction nécessiterait une période longue et calme durant le cycle intrusif ascensionnel).

Les syénites de Lueshe montrent des caractéristiques “hybrides” différentes de celles des syénites typiques traduisant l’interaction avec le magma carbonatitique:

1- le rapport Ta/Nb des syénites du complexe de Lueshe est nettement inférieur aux valeurs caractéristiques des syénites. Cette différence est à mettre en relation avec la genèse du complexe carbonatitique. Lorsque le magma carbonatitique entre en contact avec le magma alcalin silicaté, Nb et Ta peuvent subir une répartition entre les deux magmas. Le magma syénitique plus ou moins cristallisé, formé à une profondeur inférieure à celle du magma carbonatitique, peut s’enrichir en Nb par échange avec le magma carbonatitique. Cette interaction va entraîner une chute du rapport Ta/Nb. La baisse de ce rapport sera fonction du degré d’échange entre les deux magmas. Les nodules complètement englobés par le magma carbonatitique vont acquérir un rapport Ta/Nb proche de celui de la carbonatite, alors que dans les syénites, la baisse du rapport est moins importante, traduisant un degré d’échange plus limité.

2- L’absence d’anomalie négative en Eu prouve que le début de l’évolution du magma syénitique n’était pas marqué par la traditionnelle ségrégation des feldspaths (ascension magmatique probablement rapide), mais par la précipitation d’autres phases minérales. La composition chimique de la calcite et de l’apatite (riches en Sr, **figures III-6 et III-11**) serait un argument en faveur de la cristallisation précoce de ces deux phases.

Les nodules seraient des roches à caractéristiques originellement syénitiques incorporées, et partiellement assimilées, par le magma carbonatitique. Cette interaction leur conférant des compositions intermédiaires, dépendantes du degré de l’équilibration, entre les deux types de magma (syénitique et carbonatitique). Les compositions et les températures d’homogénéisation (et éventuellement d’imiscibilité) des inclusions fluides dans des minéraux cristallisant de manière précoce (carbonate et apatite) dans les syénites, les nodules et les carbonatites, peuvent fournir des informations génétiques importantes.

L’étude de nombreux complexes carbonatitiques semble indiquer que la composition des magmas carbonatitiques évolue selon la séquence calcio-, magnésio- et ferro-carbonatite. Mais cette idée traditionnellement admise peut être mise en cause (Bailey, 1993), notamment en se basant sur l’extrême rareté des compositions intermédiaires entre les calcio et les magnésiocarbonatites, qui n’apparaît pas être explicables par un fractionnement. D’autres études décrivent les magnésio-carbonatites comme des intrusions qui précèdent les calcio-carbonatites (Johnson, 1961 ; Kapustin, 1980).

Pour les carbonatites de Lueshe, mis à part certaines caractéristiques similaires (les spectres de TR et le rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) dues à leur origine mantellique commune, l’étude géochimique et minéralogique de ces roches montrent que leur composition géochimique est pluri-modale.

La première, correspond à une composition fortement magnésienne (carbonatite à magnésite et béforsite à magnésite) riche en magnétite et pauvre en TR et Sr. La richesse en magnétite traduirait un fort rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  (fugacité d’oxygène relativement élevée).

La deuxième à Mg et Ca (Mg > Ca) (moyennement riche en TR et Sr), englobant les béforsites et les béforsites riches en Ca. La succession de ces deux types de béforsites est attestée par plusieurs éléments chimiques (**figures III-26A, III-26C et III-27A**). Le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  serait plus faible que dans le cas des carbonatites à magnésite riche en magnétite. Fe serait préférentiellement incorporé par la dolomite réduisant ainsi la précipitation de la magnétite.

La troisième à Ca (riche en TR et Sr), correspond aux sövites dont l’évolution magmatique est marquée par l’enrichissement en TR, Fe et Mg.

Les paliers de compositions chimiques existant entre les sövites, les béforsites et les carbonatites à magnésite ne seraient pas dus à des artefacts de l’échantillonnage, car cette absence de compositions intermédiaires est reportée dans d’autres complexes. A Lueshe, le système magmatique aurait fonctionné en mode polyphasé, véhiculant des magmas formés à des profondeurs probablement différentes. Le magma carbonatitique riche en Mg serait généré

à des profondeurs plus élevées (>20Kb) que celles nécessaires à la formation du magma riche en Ca (Eggler, 1978 ; Le Bas, 1989)

Le rattachement des béforsites à ankérites à l'une des trois grandes compositions modales précédentes, est assez délicat vu leur grande variabilité géochimique.

La composition géochimique des roches pyroxénites (les rapports Ta/Nb et  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  et les spectres de TR) s'apparente avec celles des carbonatites. La distribution spatiale de ces roches (faciès de bordure), ainsi que leur texture rubanée, peuvent être attribuées à un faciès cumulatif du magma carbonatitique. Une telle interprétation impliquerait la présence d'une chambre magmatique (à mouvement magmatique réduit) facilitant la ségrégation des minéraux denses dans un magma carbonatitique à faible viscosité ( $5 \cdot 10^{-2}$  poise).

***CHAPITRE IV***

***GEOCHIMIE***

***ET***

***PETROMINERALOGIE***

***DE LA LATERITE***

***DE LUESHE***



# GÉOCHIMIE ET PÉTROMINÉRALOGIE DE LA LATÉRITE DE LUESHE

## I- Introduction

Les latérites sont les plus importantes formations résiduelles dans les zones tropicales. Indépendamment des propriétés physiques et morphologiques, les latérites représentent les produits d'une intense altération (latérisation) subaérienne des roches (Schellmann, 1982, 1983). Elles sont constituées en majeure partie par un assemblage de goëthite, d'hématite, d'hydroxydes d'Al, de minéraux du groupe de la kaolinite et du quartz. Dans les latérites le rapport  $\text{SiO}_2/(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$  doit être inférieur à celui des roches parentales.

La latérisation peut s'exercer pendant de longues périodes sur des domaines continentaux stables. Les transformations minéralogiques et les transferts de matière dont sont le siège ces formations superficielles, concourent à des enrichissements en éléments à grand intérêt minier. C'est particulièrement le cas des latérites développées sur des carbonatites, du fait de la grande vulnérabilité de ces roches par rapport aux eaux météoritiques et de leurs fortes potentialités à renfermer des minéraux valorisables, tels que l'apatite, le pyrochlore et les minéraux de TR (McKie, 1962 ; Erdosh, 1979 ; Reedman, 1984 ; Duncan, 1988 ; Laval et al., 1988 ; Lottermoser, 1988 ; Costa et al., 1991 ; Marker et al., 1991 ; Butt & Zeegers, 1992).

D'une manière générale, toutes les latérites présentent en coupe de grandes zonations subhorizontales (Bardossy & Aleva, 1990). Depuis la roche non altérée jusqu'à la surface, trois principaux ensembles se succèdent (plus ou moins progressivement), un ensemble inférieur d'altération (saprolite) dans lequel les minéraux primaires sont partiellement conservés, un ensemble médian (latérite) à fortes transformations et dans lequel ce sont les minéraux néoformés qui prédominent, un ensemble supérieur formé de minéraux secondaires résiduels de la dégradation de l'ensemble précédent, avec des néoformations et des recristallisations d'oxy-hydroxydes de Fe et de quartz.

## II- Géochimie et pétro-minéralogie de la latérite de Lueshe

Pendant une longue période ferralitissante sans remaniements mécaniques majeurs, une importante couverture latéritique s'est formée sur des parties du complexe de Lueshe. Ce gisement résiduel à Nb s'est créé à la suite d'accumulations d'éléments à mobilité réduite: Nb, Ti, TR, Al, Fe, P, et à des lessivages de la plus grande partie des autres éléments réputés mobiles: Ca, Mg, Na et K.

Les travaux d'exploitation et les études antérieures (Maravic et., 1989 ; Albers et al., 1994) ont montré que le profil de Lueshe est formé de plusieurs ensembles dont la succession est fonction du degré d'altération et de l'hétérogénéité des roches parentales. Schématiquement, des roches fraîches jusqu'aux parties sommitales, s'effectuent: un remplacement progressif de l'apatite (qui est le composant essentiel du faciès apatitique basal) par des phosphates secondaires alumineux du groupe de la crandallite (faciès crandallitiques), des transformations chimiques du pyrochlore (principal minéral porteur de Nb), une argilisation des feldspaths, et des néoformations d'oxydes de Fe (goëthite).

Les études antérieures ont abordé ce gisement le plus souvent dans un but de caractérisation et de valorisation des minerais, où les préoccupations génétiques ne présentaient qu'un intérêt limité. La signification génétique de la variabilité et de la complexité des associations minérales dans les différents niveaux de différenciation du profil latéritique de Lueshe, ne peut être déduite uniquement d'une étude géochimique et minéralogique, mais d'une approche pétrologique conjointe, à plusieurs échelles et notamment à celle des microsites.



## 1- Géochimie et minéralogie des latérites de Lueshe

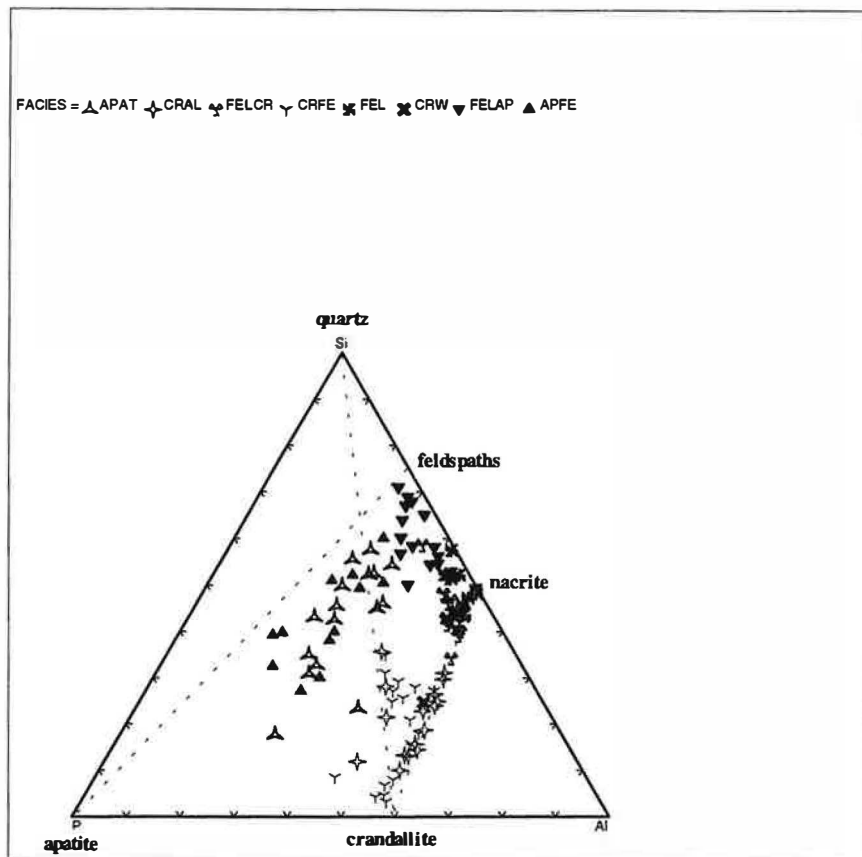
La géochimie et la minéralogie des latérites de Lueshe est présentée et discutée en utilisant des diagrammes triangulaires en proportions atomiques des principaux éléments majeurs discriminatoires des différents faciès latéritiques: P, Al, Fe, Si, Ca (Sr et Ba). Ce mode de représentation permet de différencier les faciès latéritiques en fonction de leurs principales paragenèses minérales. Plusieurs faciès ont été distingués:

- Faciès feldspathiques: Trois variantes de faciès feldspathiques ont été définis: un faciès feldspathique au sens strict, un faciès feldspathique à apatite, et un faciès feldspathique à crandallite. Dans le diagramme P-Si-Al (**figure IV-1**), les points représentatifs du faciès feldspathique se distribuent en majeure partie entre le pôle feldspaths ( $\text{Si/Al} = 3/1$ ) et le pôle argiles ( $\text{Si/Al} = 1$ ), la crandallite peut être présente en très faibles quantités. La latérisation provoque une évolution minéralogique qui se traduit par un déplacement d'une composition initiale fondamentalement feldspathique vers une composition argileuse. Certains échantillons feldspathiques sont plus riches en apatite (faciès feldspathique à apatite) avec un rapport Ca/P proche de 5/3 (**figure IV-2**). L'altération de ce faciès contribue à la formation d'un faciès feldspathique à crandallite. Ce dernier présente un rapport Ca/P de l'ordre de 1/3 (**figure IV-2**). Dans le diagramme triangulaire de la **figure IV-3**, les échantillons des faciès apatitiques se caractérisent par un rapport Al/P systématiquement supérieur à 3/2, et les quantités de goëthite sont croissantes depuis le faciès feldspathique jusqu'au faciès feldspathique à crandallite via le faciès feldspathique à apatite. Les faciès feldspathiques sont généralement les plus pauvres en pyrochlore, et ne sont pas considérés comme minerais de Nb.

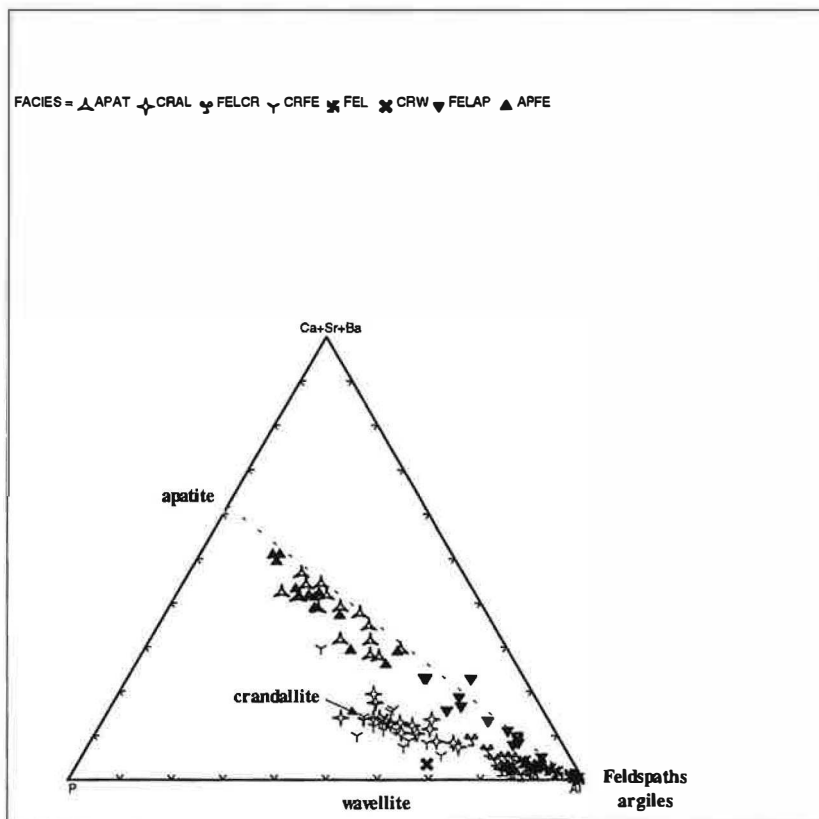
- Faciès (ou minerais) apatitiques: Les faciès apatitiques se caractérisent chimiquement par un rapport Ca/P  $> 1/2$  (rapport dans la crandallite). La minéralogie de ces faciès est dominée par l'apatite (**figure IV-1, IV-2 et IV-3**), les phases minérales additionnelles sont représentées par la goëthite, la crandallite, le rhabdophane, les feldspaths (microcline et albite), la nacrite, les pyroxènes, et le pyrochlore. Selon la richesse en Fe, on peut distinguer deux types de faciès apatitiques: un faciès apatitique au sens strict (faible rapport Fe/Al) et un faciès apatitique riche en Fe (**figure IV-3**).

- Faciès (ou minerais) crandallitiques: D'un point de vue géochimique, les faciès crandallitiques se caractérisent par un rapport Ca/P proche de celui de la crandallite (1/2), la minéralogie de ces faciès est dominée par une association, dans des proportions variables, de crandallite, goëthite, nacrite et pyrochlore, auxquels s'ajoutent accessoirement du rhabdophane, de la monazite et du zircon. Dans la **figure IV-1**, la majeure partie des points représentatifs des faciès crandallitiques se répartit le long de la ligne joignant la crandallite à la nacrite, certains échantillons à apatite et/ou à feldspaths relictuels s'éloignent de cette ligne. La présence de la wavellite se traduit géochimiquement dans certains échantillons par un rapport Ca/P inférieur à celui de la crandallite (**figure IV-2** : faciès crandallitique à wavellite et quelques échantillons de faciès crandallitiques). En se basant sur la variabilité du rapport Fe/Al, deux types de faciès crandallitiques peuvent être distingués (**figure IV-3**):

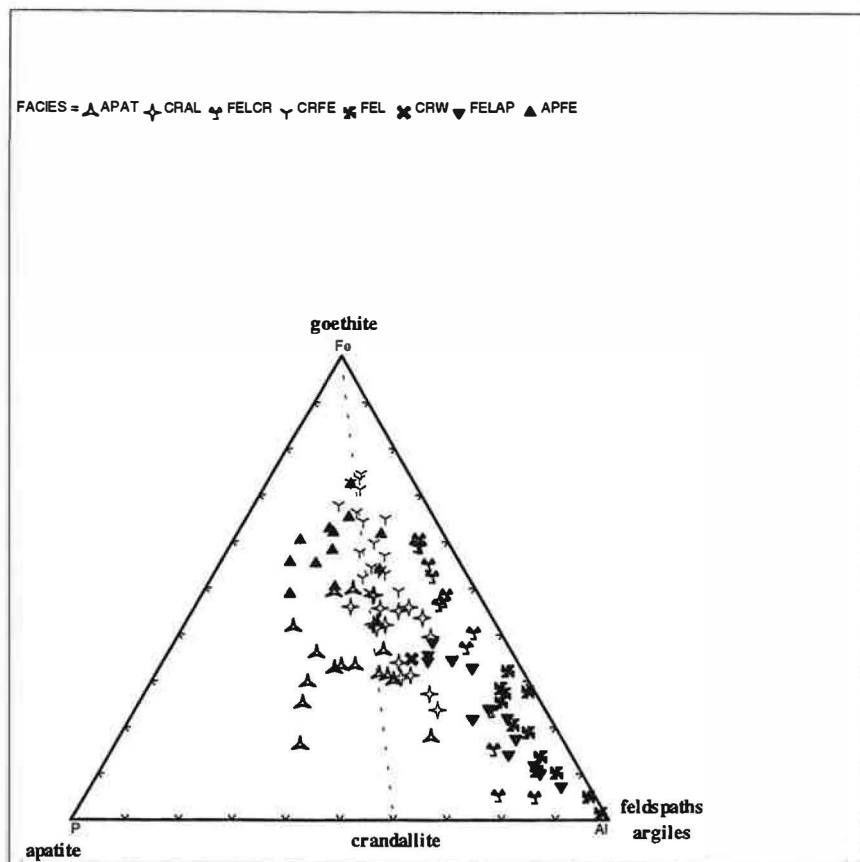
- un faciès crandallitique riche en nacrite (et pauvre en goëthite) à faible rapport Fe/Al,
- un faciès crandallitique riche en goëthite (et pauvre en nacrite) à rapport Fe/Al élevé.



**Figure IV-1:** Diagramme triangulaire P-Si-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Symboles des faciès: APAT = apatitique, APFE = apatitique riche en fer, CRAL = crandallitique riche en Al, CRFE = crandallitique riche en Fe, CRW = crandallitique à wavellite, FEL = feldspathique, FELAP = feldspathique à apatite, FELCR = feldspathique à crandallite.



**Figure IV-2:** Diagramme triangulaire P-(Ca+Sr+Ba)-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Mêmes symboles que dans la figure précédente.



**Figure IV-3:** Diagramme triangulaire P-Fe-Al des différents faciès latéritiques de Lueshe. Mêmes symboles que pour la figure précédente.

## 2- Variations géochimiques le long du profil latéritique

Les variations géochimiques des éléments, observées le long des profils latéritiques de Lueshe sont représentées dans les **figures IV-4,-5, -6 et -7**. Ces figures correspondent aux oscillations des principaux éléments le long du sondage C81, qui est assez représentatif de la variabilité des profils d'altération du gisement de Lueshe. Les échantillons ont été prélevés tout les 3 mètres, de la surface jusqu'à 54 mètres de profondeur. La puissance cumulée des faciès latéritiques à Lueshe peut atteindre par endroits 150 mètres. Dans le sondage C81 les faciès latéritiques s'organisent en plusieurs horizons qui sont de bas vers le haut:

- un faciès feldspathique (à apatite) d'une puissance de 15 m. Il faut noter que la présence de ce faciès n'est pas fréquente dans les autres sondages.
- un faciès apatitique de 12 m d'épaisseur, qui représente le plus souvent la partie basale des profils.
- un faciès crandallitique riche en Fe (à goëthite) de 12 m de puissance.
- un faciès crandallitique riche en Al (à nacrite) de 14 m d'épaisseur.
- un faciès crandallitique riche en Fe de 0 à 3 m.

L'alternance du faciès crandallitique riche en Fe et du faciès crandallitique riche en Al dans les parties sommitales des profils, est très fréquente dans les latérites de Lueshe.

D'une façon générale les éléments subissent des variations brutales aux interfaces de changement de faciès latéritiques, et des changements progressifs au sein de chaque type de faciès.

Les teneurs en  $\text{SiO}_2$  de 43 à 54 % dans le faciès feldspathique, chutent à 6-16 % dans le faciès apatitiques. Les concentrations en cet oxyde continuent leurs baisses dans le faciès crandallitiques ferrières (0.9-2.3 %), alors que dans le faciès crandallitique riche en Al, ces baisses (4.7-12.6 %) sont faiblement perceptibles par rapport au faciès apatitique (**figure IV-4**).

Après une chute en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à la marge du faciès feldspathique (17.5-25.9 %) - faciès apatitique (8.3-15.2), cet oxyde reste pratiquement constant dans le faciès crandallitique à goëthite (7.4-13.6 %). Le faciès crandallitique à nacrite est plus riche en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (17.2-24.7 %) par rapport au faciès crandallitique à goëthite et au faciès apatitique.

Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont inférieures à 10 % dans le faciès feldspathique. On observe un accroissement brutal en cet oxyde lors du passage du faciès apatitique (11.2-26.4 %) au faciès crandallitique à goëthite (39.7-50 %), suivie d'une baisse progressive tout le long du faciès crandallitique à nacrite (19.9-30.4 %), pour s'accroître de nouveau vers la surface dans le faciès crandallitique à goëthite (34 %).

Les concentrations en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  croient depuis la base jusqu'au sommet du profil (**Figure IV-5**).

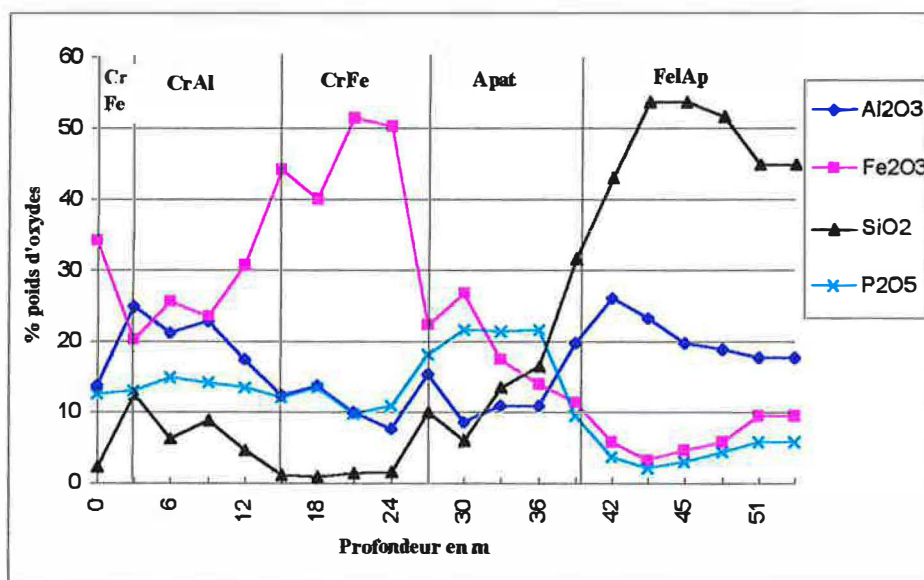
Dans le faciès feldspathique les teneurs en  $\text{CaO}$  sont inférieures à 4.5 %. Le faciès apatitique est le faciès le plus riche en cet oxyde (13.5-19.8 %).  $\text{CaO}$  subit une chute brutale à l'interface faciès apatitique-faciès crandallitique à goëthite, pour se stabiliser par la suite jusqu'au sommet du profil (**Figure IV-5**).

$\text{SrO}$  et le rapport  $\text{SrO}/\text{CaO}$  montrent la même distribution avec un enrichissement progressif du bas au haut du profil (**Figure IV-6**).

$\text{MgO}$  est fortement lessivé dès la base du profil.

Les teneurs les plus fortes en  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  sont rencontrées dans le faciès feldspathique. A l'approche de l'interface faciès feldspathique-faciès apatitique, les concentrations en  $\text{K}_2\text{O}$  croissent légèrement, alors que celles de  $\text{Na}_2\text{O}$  subissent une forte baisse. Ce comportement contrasté de  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  résulte de la différence d'altérabilité du microcline et de l'albite, ce dernier minéral étant plus vulnérable que le premier. Les teneurs en  $\text{Na}_2\text{O}$  continuent de baisser de manière progressive de la base du faciès apatitique jusqu'au sommet du profil, tandis que celles de  $\text{K}_2\text{O}$ , après une chute importante le long du faciès apatitique, se stabilisent jusqu'à la surface.

$\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  présentent le même profil géochimique, avec globalement un enrichissement progressif depuis la base jusqu'au sommet du profil (**Figure IV-7**).



**Figure IV-4:** Variations en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$  (en pourcentage poids) le long du sondage C81.

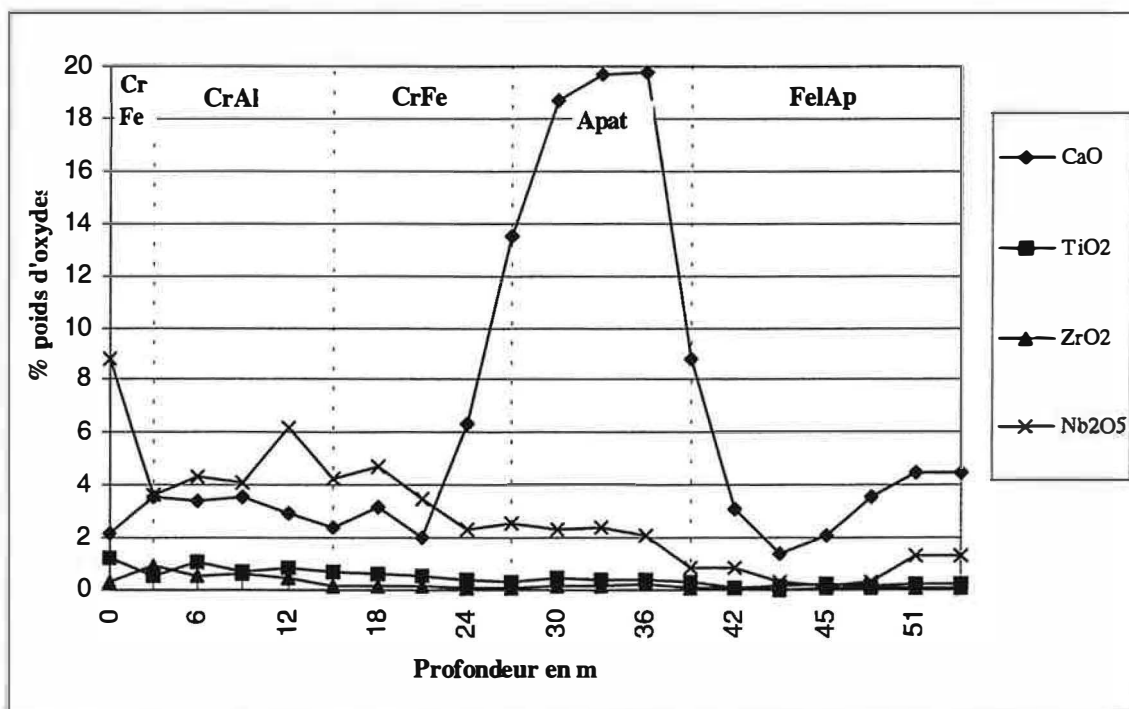


Figure IV-5: Variations en CaO, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> le long du sondage C81.

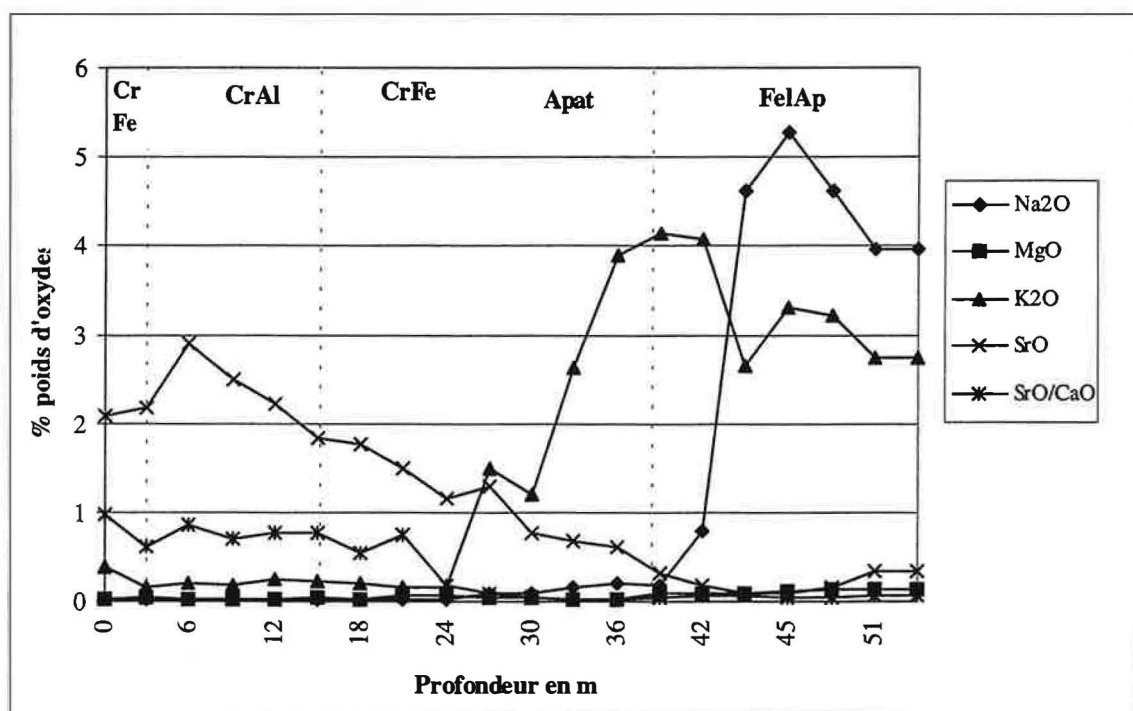


Figure IV-6: Variations en Na<sub>2</sub>O, MgO, K<sub>2</sub>O, SrO et SrO/CaO le long du sondage C81.

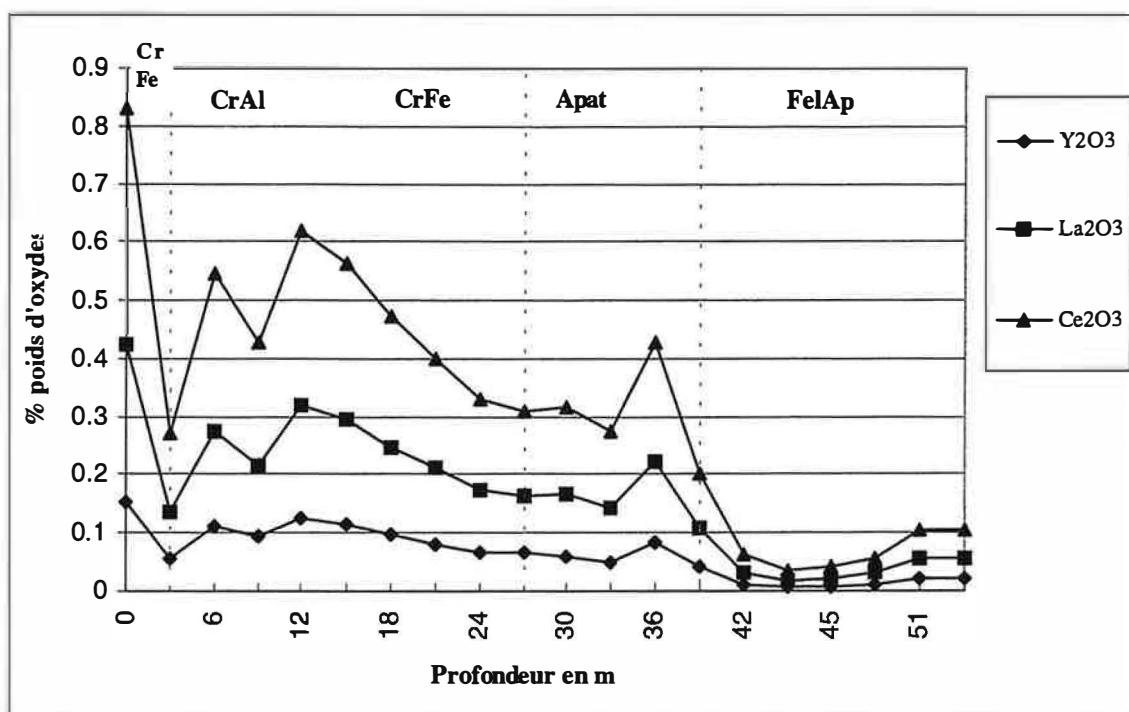


Figure IV-7: Variations en La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans le sondage C81.

### 3- Pétrologie et minéralogie des latérites de Lueshe

L'étude pétrologique et minéralogique de l'altération des principaux minéraux a été menée, à l'échelle microscopique et ultramicroscopique, sur les différents faciès latéritiques de Lueshe. Le but de cette étude est de mettre en évidence les suites évolutives minérales et texturales à l'intérieur de chacun des faciès et entre l'ensemble des faciès (à différenciation croissante vers le sommet ou vers l'aval des formations latéritiques).

#### A- Faciès latéritiques faiblement altérés formant les parties basales des profils

Les premières transformations des roches fraîches consistent d'abord en une décarbonatation, qui est corrélée à une importante réduction volumique et une accumulation relative de minéraux primaires résistants (apatite, feldspaths, pyrochlore, ± pyroxène, oxyde de Ti et zircon), suivie par une amorce de la déstabilisation de ces minéraux relictuels, et un début d'apparition de minéraux de néoformation: gœthite, crandallite et nacrite, auxquels s'ajoutent accessoirement millisite et rhabdophane.

Dans la majorité des cas, les faciès résultant de ces premières transformations sont les faciès apatitiques, mais en raison de certaines hétérogénéités lithologiques locales, des faciès feldspathiques sont parfois rencontrés dans les parties basales des profils.

Les faciès apatitiques sont bruns à brun sombre (faciès apatitique riche en Fe), ils sont friables avec quelques morceaux centimétriques semi-compacts. En lames minces ils sont formés d'une masse apatitique très poreuse dans laquelle on observe des octaèdres plus ou moins réguliers de pyrochlore, accompagnés par des grains de feldspaths. Les espaces intergranulaires sont partiellement comblés par une matrice de minéraux de néoformation.

##### a- Altération des feldspaths

Les feldspaths sont représentés essentiellement par l'albite et le microcline. Les cristaux d'albite sont fortement corrodés, tandis que l'altération des microclines (moins importante) se manifeste sous forme de microstructure de dissolution évoluant suivant le réseau de clivage (figure IV-8A).

## **b- Altération de l'apatite**

### **b<sub>1</sub>- Habitus**

Les grains d'apatite, souvent de grandes tailles (plurimillimétrique), sont subautomorphes. Ces grains présentent parfois des revêtements rougeâtres. On constate au MEB que ces revêtements correspondent à des oxydes de fer (goëthite).

Le début de l'altération de l'apatite se marque par des figures de dissolution sous forme de parallélipède plus ou moins allongés (**figure IV-8B**). Des petits cristaux globuleux de quelques microns sont rencontrés dans les alentours immédiats des grains d'apatite partiellement dissoute. Ce sont des grains de phosphate hydraté de TR légères reconnus par MEB et analysés par microsonde comme étant des cristaux de rhabdophane-(Ce) (Cf chapitre V, **figure V-28A**). D'autres phases secondaires phosphatées, beaucoup plus riches en Ca et Al, sont présentes également aux alentours des cristaux d'apatite. Ces phases ont une composition chimique crandallitique.

En résumé, l'altération quasi concomitante des grains d'apatite et de feldspaths aboutit à la libération de Si, Al, Ca, P et une certaine quantité de TR. Une grande partie de Ca, P, Al et TR est immobilisée in situ sous forme de crandallite et rhabdophane. Les relations texturales entre apatite et les minéraux de néoformation (crandallite et rhabdophane) ne sont pas du type pseudomorphose.

### **b<sub>2</sub>- Composition chimique**

La composition chimique de l'apatite des minerais apatitiques est celle d'une fluorapatite (**Tableau IV-1**). Toutes les analyses bouclent en dessous de 100 % ( $96.87 \pm 1.92$  %). L'écart à 100% du total des éléments analysés résulterait soit d'une porosité des grains d'apatites, soit de leurs états d'hydratation. L'éventualité de la présence d'éléments non dosés, en particulier S et C qui peuvent se substituer à P et Si, a été écartée. En effet, S n'a pas été détecté en analyse qualitative, et les analyses des apatites en infrarouge ne révèlent pas de pic caractéristique de  $(\text{CO}_3)^{2-}$ . Par conséquent, l'écart à 100 % pourrait, en grande partie résulter de la porosité des grains d'apatite suite au développement des structures de dissolution. Cette possibilité est concordante avec les résultats microanalytiques obtenus sur des grains d'apatite relictuels dans les faciès les plus transformés (crandallitiques). En effet, les apatites de ces faciès bouclent plus bas ( $94.17 \pm 0.96$ ), alors que le nombre d'atomes de F est égal à celui d'une apatite non hydratée (F voisin de 2).



| Faciès                         | Apatitique | $\sigma$ | Crandallitique | $\sigma$ |
|--------------------------------|------------|----------|----------------|----------|
|                                | Moyenne    |          | Moyenne        |          |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 40.82      | 1.37     | 39.10          | 0.70     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00       | 0.01     | 0.01           | 0.03     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.18       | 0.21     | 0.74           | 0.30     |
| CaO                            | 52.58      | 0.91     | 51.88          | 0.61     |
| SrO                            | 0.77       | 0.14     | 0.01           | 0.02     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.09       | 0.04     | 0.08           | 0.04     |
| F                              | 3.26       | 0.31     | 3.62           | 0.23     |
| Cl                             | 0.00       | 0.00     | 0.00           | 0.00     |
| FeO                            | 0.12       | 0.16     | 0.03           | 0.03     |
| MnO                            | 0.04       | 0.04     | 0.02           | 0.02     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.09       | 0.07     | 0.03           | 0.04     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.22       | 0.13     | 0.09           | 0.11     |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00       | 0.02     | 0.00           | 0.00     |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00       | 0.01     | 0.00           | 0.00     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.01       | 0.03     | 0.00           | 0.00     |
| BaO                            | 0.04       | 0.08     | 0.09           | 0.12     |
| Somme                          | 98.24      | 1.96     | 95.69          | 1.03     |
| O=F                            | 1.37       | 0.13     | 1.52           | 0.10     |
| Total                          | 96.87      | 1.92     | 94.17          | 0.96     |
| Fe <sup>2+</sup>               | 0.017      | 0.024    | 0.002          | 0.003    |
| Mn                             | 0.005      | 0.006    | 0.004          | 0.004    |
| Sr                             | 0.076      | 0.018    | 0.002          | 0.003    |
| Ca                             | 9.852      | 0.042    | 9.961          | 0.020    |
| Na                             | 0.032      | 0.014    | 0.020          | 0.009    |
| La                             | 0.006      | 0.006    | 0.003          | 0.005    |
| Ce                             | 0.014      | 0.008    | 0.006          | 0.009    |
| Sm                             | 0.000      | 0.002    | 0.000          | 0.000    |
| Gd                             | 0.000      | 0.000    | 0.000          | 0.000    |
| Y                              | 0.001      | 0.003    | 0.000          | 0.000    |
| Ba                             | 0.002      | 0.005    | 0.006          | 0.007    |
| base cationique                | 10         |          | 10             |          |
| Si                             | 0.034      | 0.039    | 0.135          | 0.064    |
| P                              | 6.042      | 0.199    | 5.930          | 0.141    |
| Al                             | 0.000      | 0.002    | 0.000          | 0.000    |
| Si + P + Al                    | 6.076      | 0.200    | 6.065          | 0.168    |
| F                              | 1.813      | 0.179    | 2.038          | 0.144    |
| Cl                             | 0.000      | 0.001    | 0.000          | 0.000    |

**Tableau IV-1:** Compositions chimiques moyennes des apatites provenant du faciès apatitique (moyenne calculée à partir de 80 microanalyses) et du faciès crandallitique (10 microanalyses). Formules structurales calculées sur une base cationique égale à 10.

### c- Le pyrochlore

Dans le faciès apatitique le pyrochlore est relativement abondant. Il se présente sous forme de gros octaèdres de couleur blanchâtre, c'est un minéral parmi les plus résistants à l'altération météoritique. Toutefois une comparaison entre des grains provenant de la sövite fraîche (**figure IV-8C**) et ceux provenant du faciès apatitique (**figure IV-8-D**) montre que la structure de ces derniers est fortement fragilisée suite à l'omniprésence de fractures et de cavités.



Figure IV-8A: Aspect en lame mince de l'altération d'un cristal de microcline montrant des microstructures de dissolution orientées selon les plans de clivage (MEB électrons secondaires). Lame mince préparée à partir d'un échantillon de minerai apatitique.

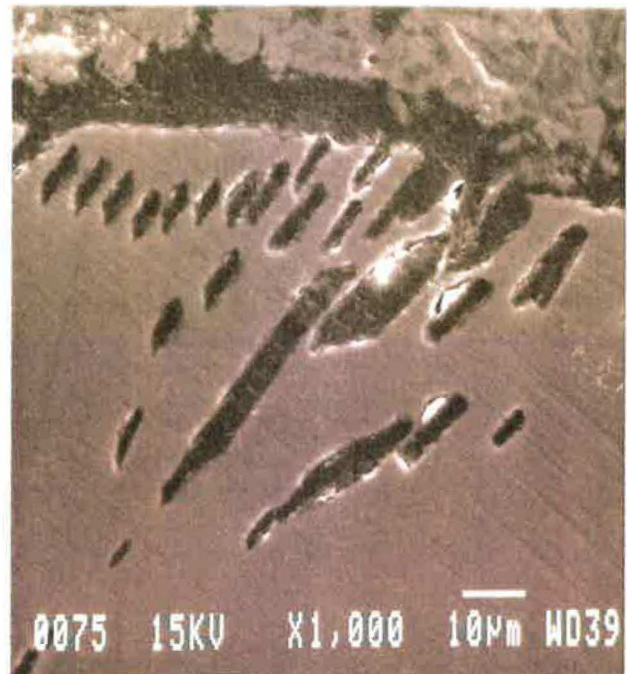


Figure IV-8B: Structures de dissolution dans un cristal d'apatite (MEB électrons secondaires).



Figure IV-8C: Morphologie caractéristique d'un grain de pyrochlore provenant de la sövite (MEB électrons secondaires).

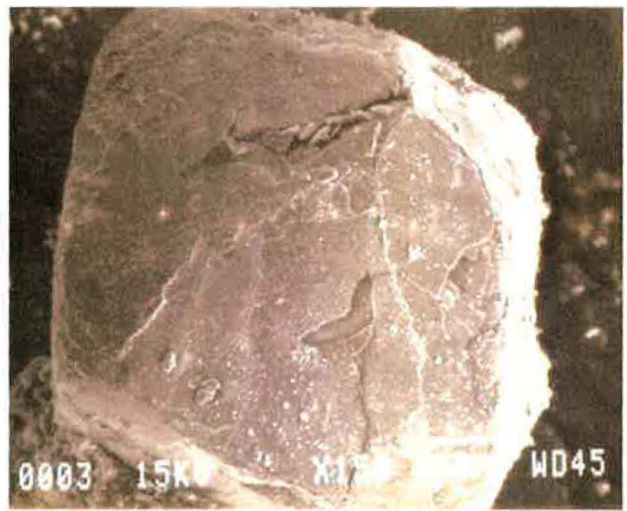


Figure IV-8D: Grain de pyrochlore à structure fragilisée, provenant du minerai apatitique (MEB électrons secondaires).

Les observations MEB des surfaces des grains de pyrochlore du faciès apatitique montre que ces grains servent de substrat à la croissance des minéraux secondaires, et plus particulièrement à la millisite et à la crandallite (**figure IV-9A**).

Les variations chimiques induites par l'altération supergène des pyrochlores se caractérisent par un lessivage pratiquement complet de Na et du F, ainsi qu'une décalcification progressive. Ca et Na sont partiellement remplacés par K, Ba, Sr et Ce. Ces changements vont de pair avec un accroissement des lacunes au niveau des sites A et Y et un important état d'hydratation de ces minéraux (Cf chapitre VI).

#### **d- La millisite**

##### **d<sub>1</sub>- Habitus**

La millisite est rarement rencontrée dans les faciès apatitiques. Quand elle est présente, elle se développe soit sur des grains de pyrochlore, soit elle est dispersée dans le fond matriciel.

\* Millisite sans relation avec le pyrochlore: Elle se présente le plus souvent sous forme de masses spongieuses mélangées à des oxydes de fer. Plus rarement des formes massives (les plus homogènes) sont situées au niveau de microdomaines poreux du fond matriciel comme le montre la **figure IV-9B** où ce type de millisite tapisse de manière plus ou moins continue les parois d'une microcavité.

\* Millisite en relation avec le pyrochlore: Contrairement aux millisites précédentes, les millisites développées sur le pyrochlore sont chimiquement plus pures. Elles se présentent sous forme d'amygdales d'une dizaine de microns tapissant les surfaces de pyrochlore (**figure IV-9A, C et D**).

##### **d<sub>2</sub>- Composition chimique**

La formule générale de la millisite peut être exprimée par  $A_2B_6XO_4(OH)_9 \cdot 3H_2O$ , avec  $A = (Ca, Na, K)$ ,  $B = (Al, Fe^{3+})$  et  $X = (P, Si)$ .

Le nombre des occurrences de la millisite reporté dans la littérature est très restreint. Ce minéral est décrit surtout comme un produit de l'altération supergène de minéraux phosphatés (Capdecombe & Orliac, 1967 ; Flicoteaux & Lucas, 1984 ; Staffan & Landa-Cánovas, 1994).

Des microanalyses ponctuelles (Université de Paris VI) ont été effectuées sur les zones les plus homogènes. Ces zones ont été préalablement examinées par MEB. Les moyennes des résultats analytiques des millisites sont consignées dans le **tableau IV-2**.

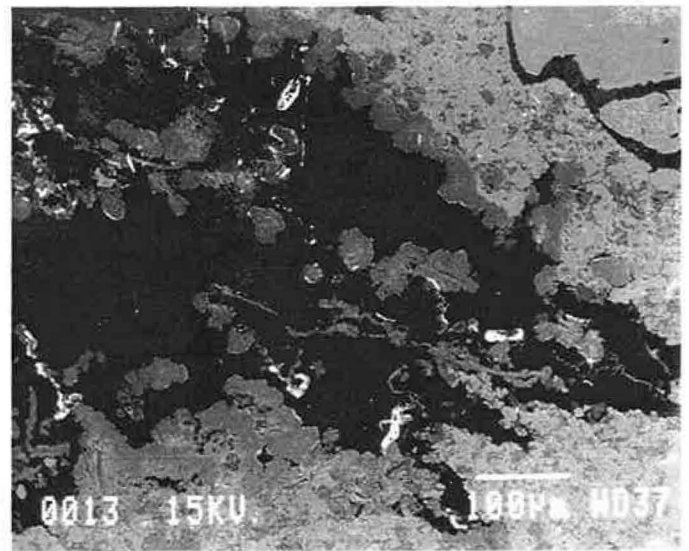
Les millisites du faciès apatitique sont relativement plus riches en  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $SrO$  et  $Fe_2O_3$ , et plus pauvres en  $CaO$  que celles du faciès crandallitique.

En raison des incertitudes régnant sur les teneurs en  $H_2O$ , F et OH, les formules structurales ont été calculées sur une base cationique égale à 12 (H non compris).

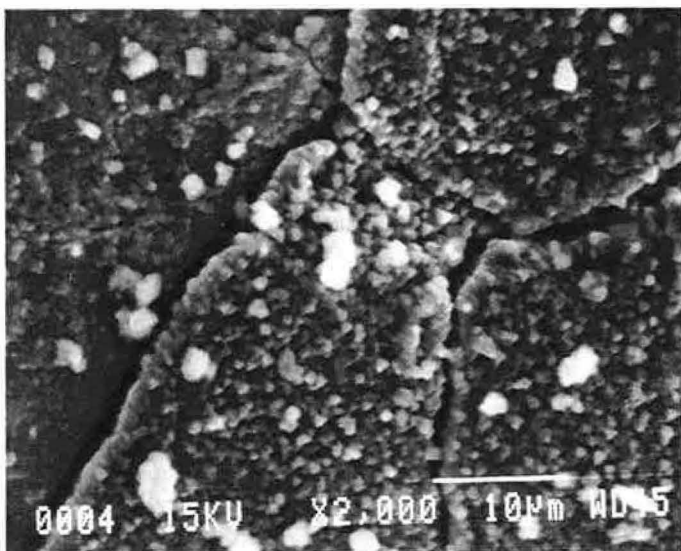
Fe est attribué au site B afin d'assurer un total avec Al (remplacement de Al par  $Fe^{3+}$ ) de 6, l'excès de Fe ( $Fe^{2+}$ ) est affecté au site A, qui est principalement occupé par Ca, Na et K. Les millisites du faciès apatitique ont une valeur moyenne en  $Fe^{2+}$  de 0.23 ( $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.15$ ), celles du faciès crandallitique sont moins riches en  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{2+} = 0.03$ , et  $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 0.02$ ).



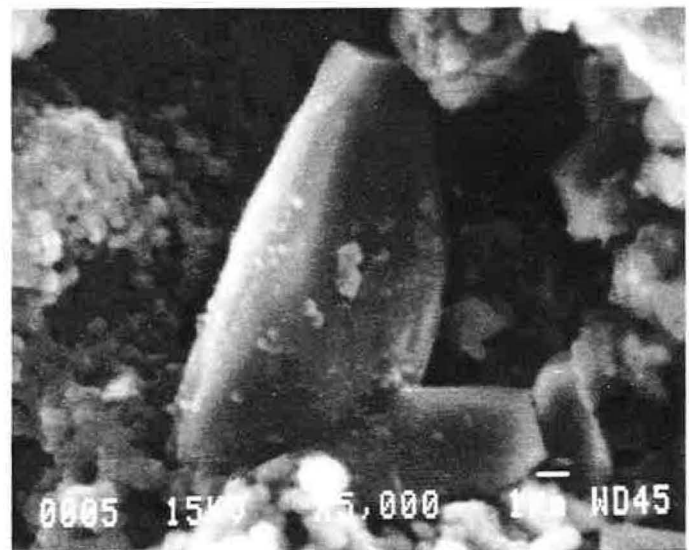
**Figure IV-9: A-** Développement de la crandallite (nodule) et de la millisite (amygdale) sur un cristal de pyrochlore (MEB électrons secondaires)



**Figure IV-9: B-** Millisite massive tapissant les parois d'une microcavité (MEB électrons secondaires)



**Figure IV-9: C-** Millisite tapissant la surface d'un cristal de pyrochlore (MEB électrons secondaires).



**Figure IV-9:D-** Détail de la photo précédente montrant la forme amygdalaire de la millisite (MEB électrons secondaires).

Le rapport des nombres d'atomes Na/(Ca+Sr) est voisin de 0.34 dans les millisites du faciès apatitique et de 0.23 dans les millisites du faciès crandallitique (au lieu de 1 dans une millisite théorique).

Le site X est occupé à 97% par P, le reste est occupé par Si. Les millisites du faciès crandallitique montrent un excès en nombre d'atomes dans le site X.

| Faciès   | Apatitique |          | Crandallitique |          |
|--|------------|----------|----------------|----------|
|  | Moyenne    | $\sigma$ | Moyenne        | $\sigma$ |
| Na <sub>2</sub> O  | 1.51       | 0.20     | 1.08           | 0.20     |
| K <sub>2</sub> O   | 0.12       | 0.00     | 0.00           | 0.00     |
| CaO  | 7.91       | 0.52     | 8.48           | 0.52     |
| SrO  | 0.12       | 0.20     | 0.07           | 0.20     |
| BaO  | 0.04       | 0.08     | 0.06           | 0.08     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.09       | 0.22     | 0.08           | 0.22     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.11       | 0.46     | 0.19           | 0.46     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 0.09       | 0.23     | 0.12           | 0.23     |
| TiO <sub>2</sub>   | 0.05       | 0.00     | 0.00           | 0.00     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 15.77      | 2.42     | 11.19          | 2.42     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 25.46      | 1.99     | 25.39          | 1.99     |
| SiO <sub>2</sub>   | 0.58       | 0.38     | 0.70           | 0.38     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                      | 31.24      | 1.09     | 31.74          | 1.09     |
| Total  | 83.07      | 0.60     | 79.10          | 0.60     |
| Formules structurales calculées sur une base cationique égale à 12 |            |          |                |          |
| Na   | 0.435      | 0.081    | 0.325          | 0.059    |
| K  | 0.024      | 0.059    | 0.000          | 0.000    |
| Ca   | 1.259      | 0.128    | 1.411          | 0.080    |
| Sr   | 0.011      | 0.024    | 0.006          | 0.019    |
| Ba   | 0.002      | 0.002    | 0.004          | 0.005    |
| La   | 0.005      | 0.020    | 0.005          | 0.013    |
| Ce   | 0.006      | 0.025    | 0.011          | 0.027    |
| Nd   | 0.005      | 0.008    | 0.007          | 0.013    |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0.234      | 0.156    | 0.027          | 0.048    |
| Site A   | 1.977      | 0.146    | 1.788          | 0.062    |
| Ti   | 0.006      | 0.008    | 0.000          | 0.000    |
| Fe <sup>3+</sup>   | 1.535      | 0.320    | 1.282          | 0.282    |
| Al   | 4.459      | 0.321    | 4.643          | 0.324    |
| Site B   | 6.000      | 0.000    | 5.925          | 0.104    |
| Si   | 0.088      | 0.178    | 0.108          | 0.058    |
| P  | 3.931      | 0.210    | 4.171          | 0.102    |
| Site X   | 4.018      | 0.148    | 4.280          | 0.104    |

**Tableau IV-2:** Moyennes des analyses de millisites dans les faciès apatitique (53 microanalyses) et crandallitique (20 microanalyses). Formules structurales calculées sur une base cationique (somme des cations égale à 12, H non compris).

#### e- Les pyroxènes

Les cristaux de pyroxènes apparaissent fortement corrodés. Les golfes de corrosion ainsi que les nombreuses fractures sont remplis par un plasma rougeâtre essentiellement goethitique.

#### B- Faciès latéritiques très évolués formant les parties sommitales des profils

L'intensification de l'altération aboutit à la disparition totale des apatites et à une importante croissance de phases secondaires: phosphates alumineux du groupe de la crandallite, des minéraux argileux du groupe de la kaolinite (nacrite), des oxydes de fer



(goëthite), auxquels s'ajoutent accessoirement des oxydes de Mn, du rhabdophane-(Ce), de la wavellite, de la variscite et de la jarosite. A ce stade de l'évolution de l'altération météoritique les minéraux primaires relictuels sont les pyrochlores et quelques rares cristaux de zircon, d'oxydes de Ti et de monazite-(Ce).

L'ordre et la nature de ces transformations aboutissent à un relais du faciès apatitique par des faciès crandallitiques. Comme cela a été mentionné plus haut, selon les proportions relatives en goëthite et nacrite, deux types de minerais crandallitiques sont distingués: un minerai crandallitique riche en Fe et un autre riche en Al.

Si les minerais crandallitiques sont en premier lieu le siège de la formation de constituants secondaires, dans quelques cas, ils ont été aussi le siège, au cours de leur différenciation, des premières déstabilisations et dégradations partielles de la crandallite. Ainsi, se développent (dans quelques échantillons) des phosphates alumineux non calciques: wavellite et variscite.

#### **a- La crandallite**

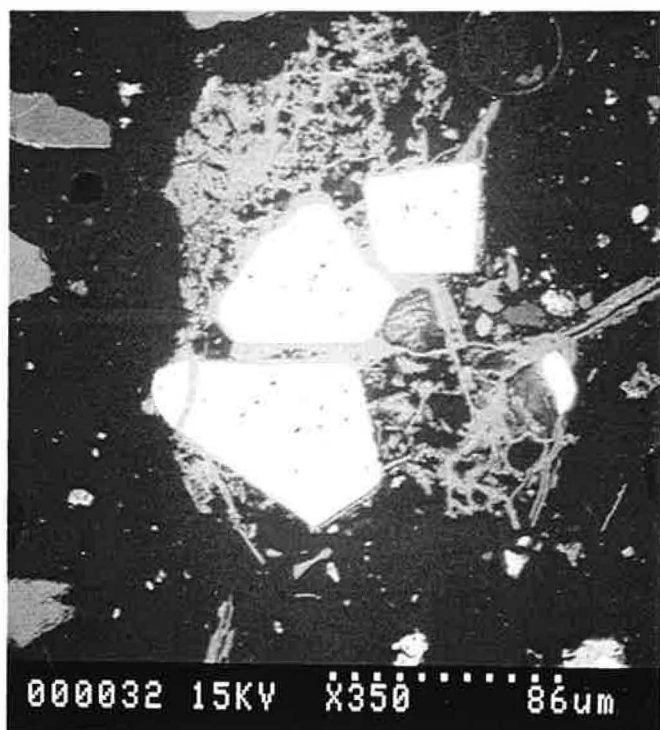
La crandallite se présente le plus souvent sous forme de masses spongieuses intimement mélangées à des oxydes de fer. Cette mixture masque la composition réelle des crandallites. Les masses les plus homogènes (analysables) sont situées soit au niveau des parois des microcavités du fond matriciel, mais surtout sur des grains de pyrochlores. L'association crandallite-pyrochlore débute, comme dans le faciès apatitique, par un couronnement plus ou moins continu des grains du pyrochlore par la crandallite (**figure IV-10A**), pour aboutir à un enrobage complet des grains (**figure IV-10B**), enfin dans de très rares cas, le pyrochlore disparaît complètement pour céder la place à la crandallite dont la forme rappelle l'ancienne structure du grain de pyrochlore précurseur (**figure IV-10C**). L'intime association crandallite-pyrochlore trouve son explication dans une similitude structurale (Cf **chapitre VI**).

La composition géochimique de ce minéral est généralement proche du pôle crandallite, avec de manière occasionnelle des minéraux dont les compositions sont proches du pôle goyazite. Ba est un constituant minoritaire, plusieurs analyses montrent la présence de TR légères (Cf **chapitre V**).

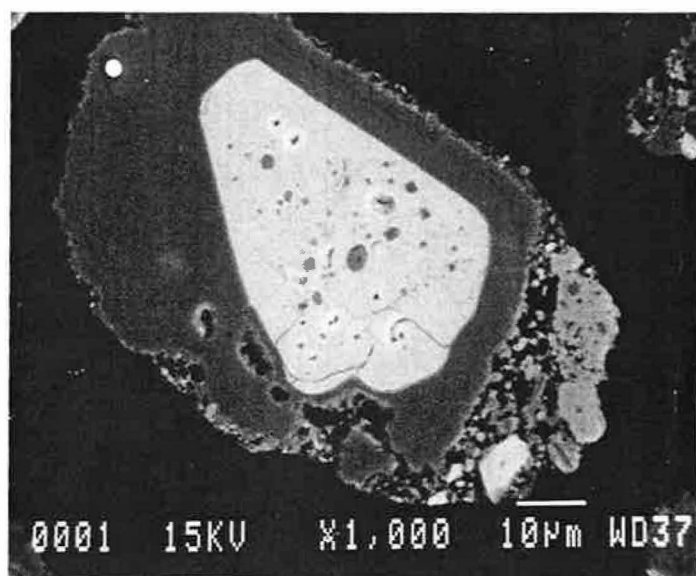
#### **b- Oxydes de Fe**

L'ensemble des examens microscopiques effectués montre que les oxydes de fer sont le plus souvent extrêmement mélangés aux masses spongieuses constituées par les minéraux de néoformation. Les oxydes de fer peuvent former également des encroûtements sur les minéraux résiduels tels que zircon, apatite et pyrochlore. Plus rarement, ils forment des cristaux isolés à surfaces mamelonnées (**figure IV-10D**) sur lesquelles bourgeonnent de minuscules cristaux nodulaires de crandallite.

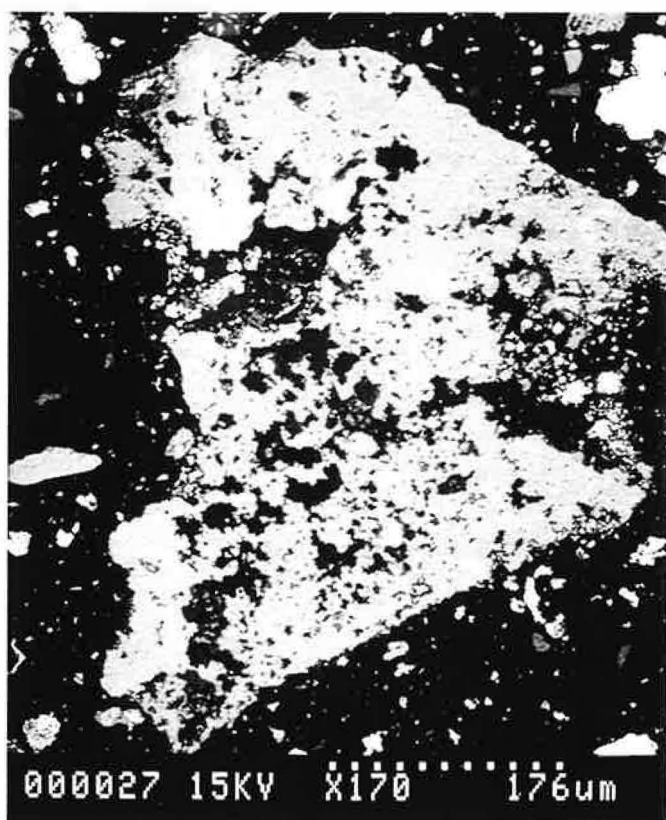
Dans la majorité des cas, les oxydes de fer sont inextricablement enchevêtrés aux autres minéraux, ce qui rend leur analyse à la microsonde très difficile. Les microanalyses obtenues sur les plages les plus pures, ainsi que les résultats de la diffractométrie X (Albers et al., 1994) montrent qu'il s'agit de la goëthite.



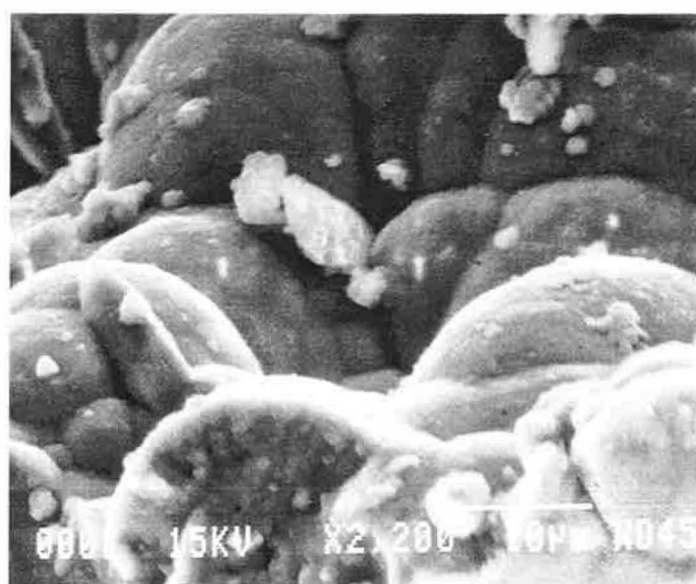
*Figure IV-10: A: Couronnement plus ou moins continu de grains de pyrochlore par la crandallite (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-10: B: Grain de pyrochlore complètement enrobé par la crandallite (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-10: C: Crandallite se développant dans une ancienne structure de pyrochlore (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-10: D: Surface mamelonnée d'oxyde de fer on peut remarquer la présence de minuscules cristaux nodulaires de crandallite (MEB électrons secondaires).*



### c- Les argiles

Les argiles se développent essentiellement dans les vides liés aux pertes de matière consécutives à l'altération des minéraux primaires. Elles apparaissent le plus souvent sous forme de masses spongieuses mélangées à d'autres phases secondaires, en particulier à la goëthite. On observe parfois des structures de pseudomorphose plus ou moins complète des grains de feldspaths par les minéraux argileux (**figure IV-11A**). La précipitation des argiles se réalise ainsi à la périphérie des feldspaths et constitue une cloison qui conserve la forme extérieure du minéral originel. Le fait que les argiles se développent à la fois indépendamment (argilo-plasma) et en pseudomorphose des grains de feldspaths, suggère que Al et Si aient été transférés sur des courtes distances (pseudomorphose), mais aussi à une échelle plus grande servant à la néoformation d'autres phases (phosphates alumineux) et la formation de l'argilo-plasma.

Les microanalyses permettent de rattacher ces argiles au groupe de la kaolinite. La diffractométrie X révèle la présence de la nacrite (Albers et al., 1994).

### c- Le quartz

Le quartz est un minéral assez rare. Il est rencontré essentiellement dans les parties sommitales des profils sous forme de grains (à caractère détritique) angulaires à subarrondis d'une dizaine à quelques dizaines de microns (**figure IV-11B**) dispersés dans le fond matriciel ou inclus dans les minéraux secondaires (crandallite et goëthite). D'autres cristaux affichent un caractère secondaire bien marqué: ils se présentent sous forme de cristaux "dentilliformes" tapissant les parois des microcavités matricielles (**figure IV-C et D**).

### d- Le pyrochlore

Ce minéral est traité de manière plus détaillée dans le chapitre VI.

La préconcentration du pyrochlore qui commence dans le faciès apatitique basal est plus intense dans les faciès crandallitiques, mais dans ces derniers, les cristaux composites de pyrochlores (à fortes concrétions crandallitiques pénalisantes pour la flottation) sont difficilement valorisables que leurs équivalents (plus purs) dans les faciès apatitiques moins transformés.

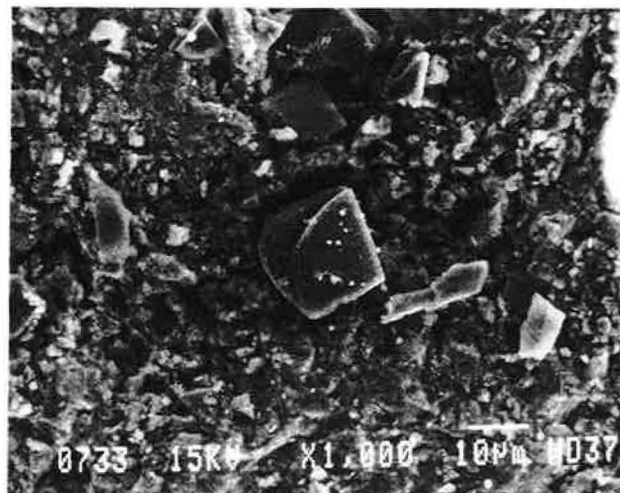
La grande majorité des pyrochlores sont des kalipyrochlores, toutefois des pyrochlores à composition intermédiaire (Ca-pyrochlore) entre les pyrochlores frais et les pyrochlores altérés (K, Ba et Sr-pyrochlores) ont été observés dans les échantillons riches en jarosite (Cf chapitre VI).

### e- Le zircon

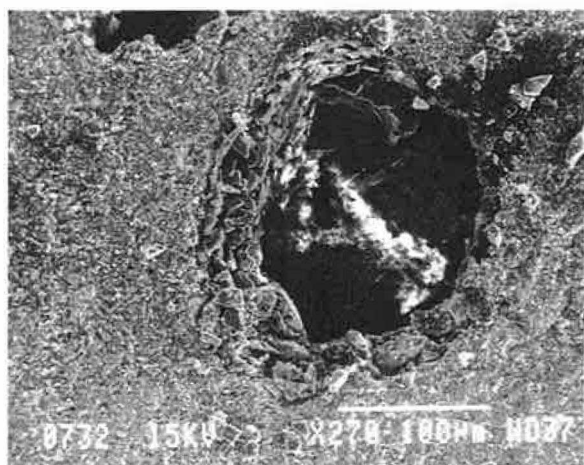
Les grains de zircons sont relativement rares. C'est un minéral parmi les plus résistants à l'altération supergène. Il se présente soit sous forme de grains angulaires, soit sous forme de grains aux extrémités arrondies, et parfois fortement corrodés. La **figure IV-12A** représente une image MEB en mode électrons rétrodiffusés d'un grain de zircon provenant d'un faciès crandallitique riche en Al. Ce grain zoné est partiellement dissous et montre un golfe de corrosion de grande taille. La zone claire (Z élevé) centrale est relativement plus pauvre en  $ZrO_2$  que la zone périphérique plus sombre (**Tableau IV-3**).



*Figure IV-11- A: 1, 2 et 3 indiquent les stades de pseudomorphose progressifs de grains de feldspaths par les argiles (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-11- B: Grain de quartz subarrondie (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-11- C: Microcavité tapissée de quartz secondaire (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-11- D: Détail de la photo précédente montrant les cristaux dentiformes de quartz (MEB électrons secondaires).*

| Minéral  | Zircon   | Zircon  |
|----------|----------|---------|
| Position | Z faible | Z élevé |
| P2O5     | 3.04     | 3.39    |
| SiO2     | 31.94    | 32.02   |
| FeO      | 0.35     | 0.33    |
| ZrO2     | 62.23    | 62.07   |
| Total    | 97.56    | 97.81   |

**Tableau IV-3:** Microanalyses réalisées sur le grain de zircon zoné de la figure IV-12A.

#### **f- La jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ )**

La jarosite fait partie des minéraux du groupe de l'alunite dont la formule générale peut être exprimée par:  $\text{AB}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ . Dans le cas de la jarosite, le site A est occupé majoritairement par K, mais d'autres cations monovalents (Na, Ag, Tl) ou divalents (Ca, Pb) peuvent également être présents. Le site B est principalement occupé par  $\text{Fe}^{3+}$ , qui peut se substituer à  $\text{Al}^{3+}$ . Ce minéral est généralement rencontré comme un minéral secondaire formé dans le cycle biogéochimique de Fe et S (Nordstrom, 1982 ; Taylor et al., 1984). Les occurrences de la jarosite résultent essentiellement de l'altération supergène de la pyrite (Singer & Stumm, 1970).

##### **f<sub>1</sub>- Habitus**

Dans la latérite de Lueshe, la jarosite a été rencontrée de manière occasionnelle dans certains faciès crandallitiques dont les équivalents frais auraient été relativement riches en sulfures.

La jarosite est souvent sous forme de grains (plus ou moins poreux) subautomorphes de plusieurs dizaines de microns répartis dans le fond matriciel, elle peut renfermer de minuscules cristaux (1-3  $\mu\text{m}$ ) de rhabdophane (**figure IV-12B**).

##### **f<sub>2</sub>- Composition chimique**

Les microanalyses de la jarosite sont déficitaires (**Tableau IV-4**). Les raisons en sont: l'état d'hydratation du minéral et la présence probable de microvides dans les cristaux sondés.

Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique ( $\text{Al} + \text{Fe}^{3+} = 3$ ). Le site A est occupé à 74 % par K. Ca, Sr, Mn, Ba et Na ne jouent qu'un rôle accessoire dans le comblement de ce site. La somme des cations dans le site A est légèrement inférieure à 1 (0.9). Ce déficit proviendrait d'éléments non dosés tels que Ag et Pb. En effet ces deux cations peuvent être majoritaires dans certaines jarosites et forment respectivement l'argentojarosite et la plumbojarosite (May et al., 1973 ; Dutrizac & Jambor, 1984 ; Sasaki et al., 1995).

$\text{Fe}^{3+}$  est partiellement substitué par  $\text{Al}^{3+}$ , ce qui est très courant dans les minéraux du groupe de l'alunite.

La somme des cations S, P et Si est inférieure à 2. Ce déficit résulterait probablement d'autres éléments non dosés comme C et As.

|                                | Moyenne | $\sigma$ |
|--------------------------------|---------|----------|
| SiO <sub>2</sub>               | 0.45    | 0.20     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.60    | 2.37     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 48.02   | 2.31     |
| MnO                            | 0.22    | 0.30     |
| CaO                            | 0.45    | 0.51     |
| BaO                            | 0.36    | 0.37     |
| SrO                            | 1.43    | 1.23     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.65    | 0.49     |
| K <sub>2</sub> O               | 6.33    | 1.13     |
| SO <sub>3</sub>                | 26.58   | 2.83     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 3.51    | 3.09     |
| Total                          | 89.60   | 2.19     |
| Fe <sup>3+</sup>               | 2.857   | 0.194    |
| Al                             | 0.143   | 0.194    |
|                                | 3       | -        |
| Mn                             | 0.015   | 0.020    |
| Ca                             | 0.037   | 0.039    |
| Sr                             | 0.064   | 0.049    |
| Na                             | 0.099   | 0.074    |
| K                              | 0.641   | 0.121    |
| Ba                             | 0.010   | 0.012    |
|                                | 0.866   | 0.052    |
| S                              | 1.581   | 0.194    |
| P                              | 0.230   | 0.180    |
| Si                             | 0.035   | 0.015    |
|                                | 1.846   | 0.044    |

**Tableau IV-4:** Moyenne des microanalyses (24 analyses, Ecole des Mines de Fontainebleau) de la jarosite. Formules structurales calculées sur une base cationique (Al + Fe = 3).

### g- La wavellite (Al<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O)

#### g<sub>1</sub>- Habitus

Les cristaux de wavellite se présentent généralement sous forme d'aiguilles (2 à 4 µm de diamètre sur plusieurs dizaines de microns de longueur) (**figure IV-12C**) dont la croissance se fait de manière subperpendiculaire aux parois de certaines microcavités. Par endroits, les aiguilles de wavellite augmentent en nombre et en taille et s'anastomosent en un réseau serré qui finit par constituer des masses millimétriques (purement wavellitique) relativement compactes (**figure IV-12D**).

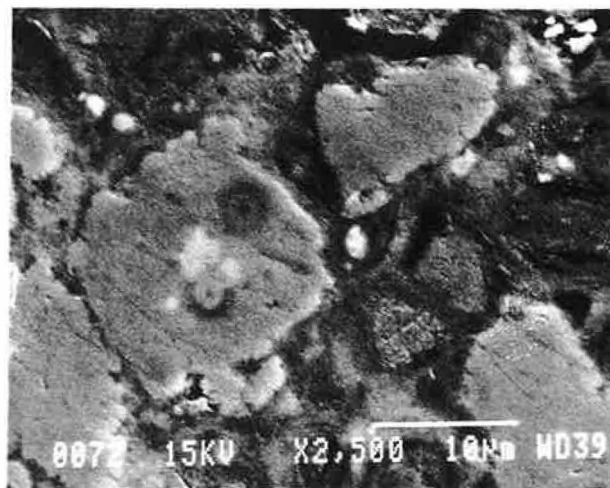
#### g<sub>2</sub>- Composition chimique

Certaines analyses représentatives de la wavellite sont consignées dans le **tableau IV-5**. Les principaux oxydes sont Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, avec comme constituant accessoire Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les teneurs en SiO<sub>2</sub>, en alcalins et alcalino-terreux, sont généralement inférieures à la limite de détection de la microsonde.

Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique (P + Si = 2, soit 2 atomes P par formule unitaire). La somme des cations Al et Fe par formule unitaire est inférieure à la valeur théorique qui est égal à 3.



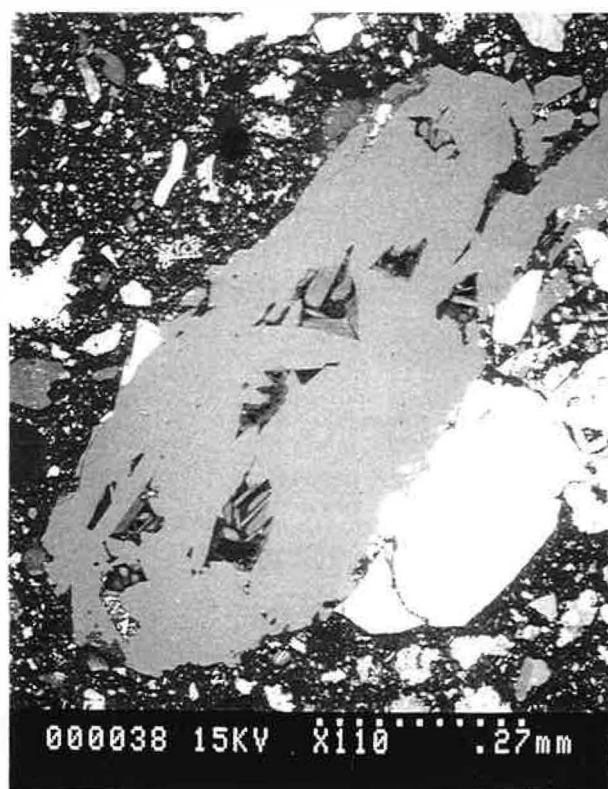
*Figure IV-12- A: Grain de zircon zoné présentant un large golfe de corrosion (MEB électrons rétrodiffusés).*



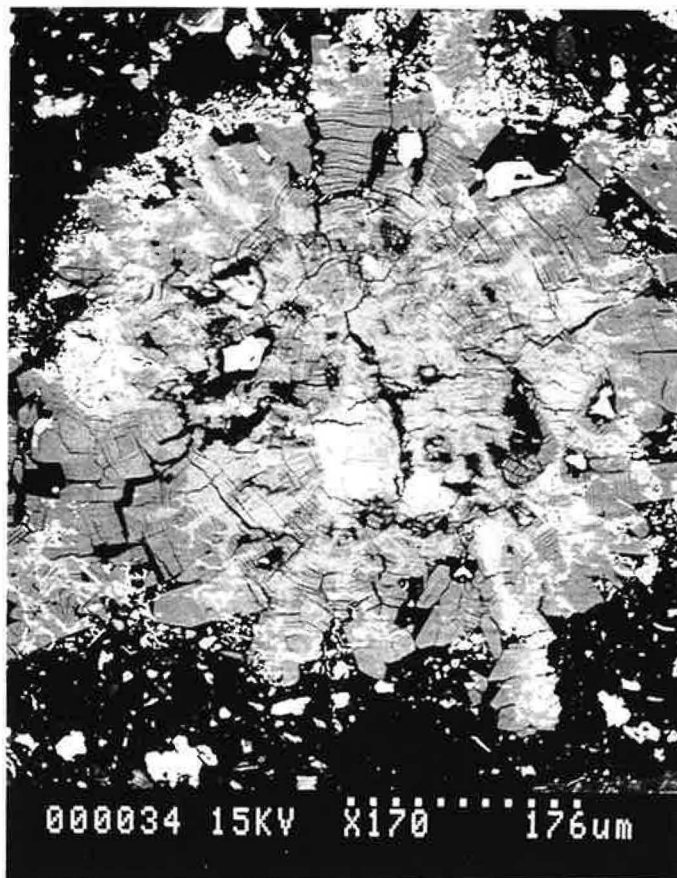
*Figure IV-12- B: Grains de jarosite sub-automorphes renfermant des cristaux de rhabdophane (MEB électrons secondaires).*



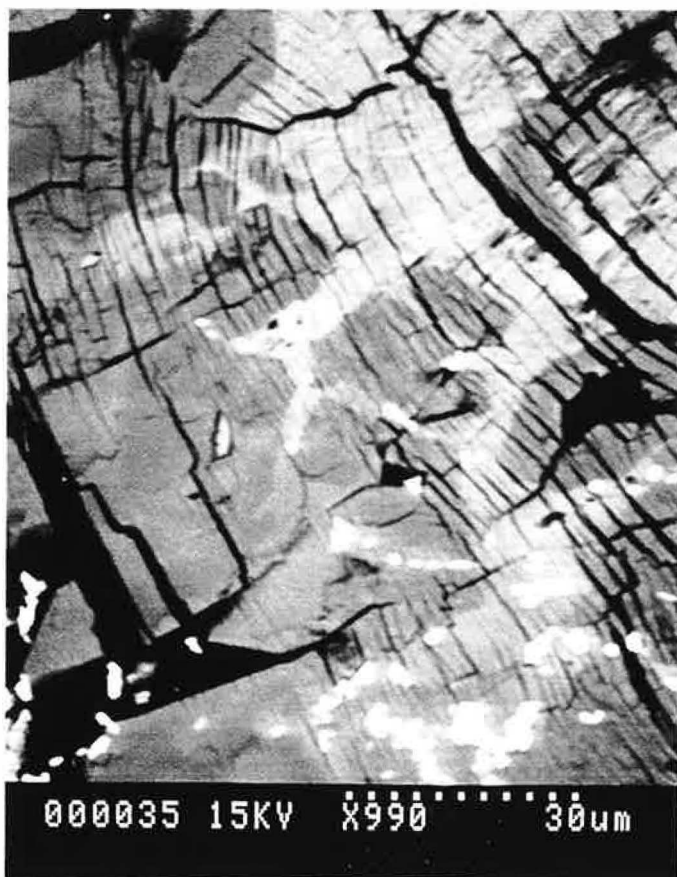
*Figure IV-12- C: Aiguilles de wavelite (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-12- D: Amas compact de wavelite (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-13: A: Masse nodulaire de variscite (MEB électrons secondaires).*



*Figure IV-13- B: Détail de la photo précédente indiquant le litage subcirculaire concentrique de la variscite (MEB électrons secondaires).*

| Mineral  | Wavellite | Wavellite | Wavellite | Variscite | Variscite | Variscite |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| SiO <sub>2</sub>   | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 1.17      | 0.29      | 3.61      | 5.07      | 9.97      | 3.98      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                       | 35.68     | 34.88     | 34.26     | 31.68     | 25.24     | 28.42     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 36.69     | 36.18     | 36.48     | 49.81     | 45.59     | 45.35     |
| Total  | 73.54     | 71.35     | 74.35     | 86.56     | 80.80     | 77.75     |
| Formules structurales calculées sur une base cationique (P + Si = 2) |           |           |           |           |           |           |
| Al   | 2.71      | 2.68      | 2.61      | 1.77      | 1.54      | 1.74      |
| Fe <sup>3+</sup>   | 0.06      | 0.01      | 0.18      | 0.18      | 0.39      | 0.16      |
| (Al+Fe)  | 2.77      | 2.69      | 2.79      | 1.95      | 1.93      | 1.90      |
| P  | 2.00      | 2.00      | 2.00      | 2.00      | 2.00      | 2.00      |
| Si   | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      | 0.00      |

**Tableau IV-5:** Quelques analyses représentatives de la wavellite et de la variscite. Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique (P + Si = 2).

#### **h- La variscite (Al(PO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O)**

##### **h<sub>1</sub>- Habitus**

La variscite forme des masses cristallines nodulaires à litages subcirculaires concentriques (**figure IV-13A et B**). Cet aspect sphérulitiques la rend très reconnaissable par rapport aux autres minéraux phosphatés.

##### **h<sub>2</sub>- Composition chimique**

Comparativement, les analyses de variscite bouclent légèrement plus haut que celles des wavellites, ce qui est concordant avec la différence dans l'état d'hydratation de ces deux minéraux.

Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique P + Si = 2 (2 formules unitaires). La substitution de Al par Fe est plus importante que dans les wavellites (**Tableau IV-5**). La somme des nombres d'atomes de ces deux éléments est légèrement inférieure à la valeur théorique (1.9 au lieu de 2).

## **II- Relations génétiques entre les différents types de Faciès de Lueshe**

### **1- Protolites des faciès altérés**

L'analyse des principaux mécanismes intervenant dans la différenciation des latérites de Lueshe montre les possibilités générales de filiation aussi bien minérales que géochimiques à l'intérieur de chacun des faciès et entre l'ensemble de ces formations latéritiques.

L'étude géochimique et pétrominéralogique montre que la différenciation de cette latérite a été réalisée par des évolutions continues (**Tableau IV-6**) et principalement verticales des produits d'altération des roches sous-jacentes. Cette différenciation peut donc être considérée comme étant fondamentalement autochtone.



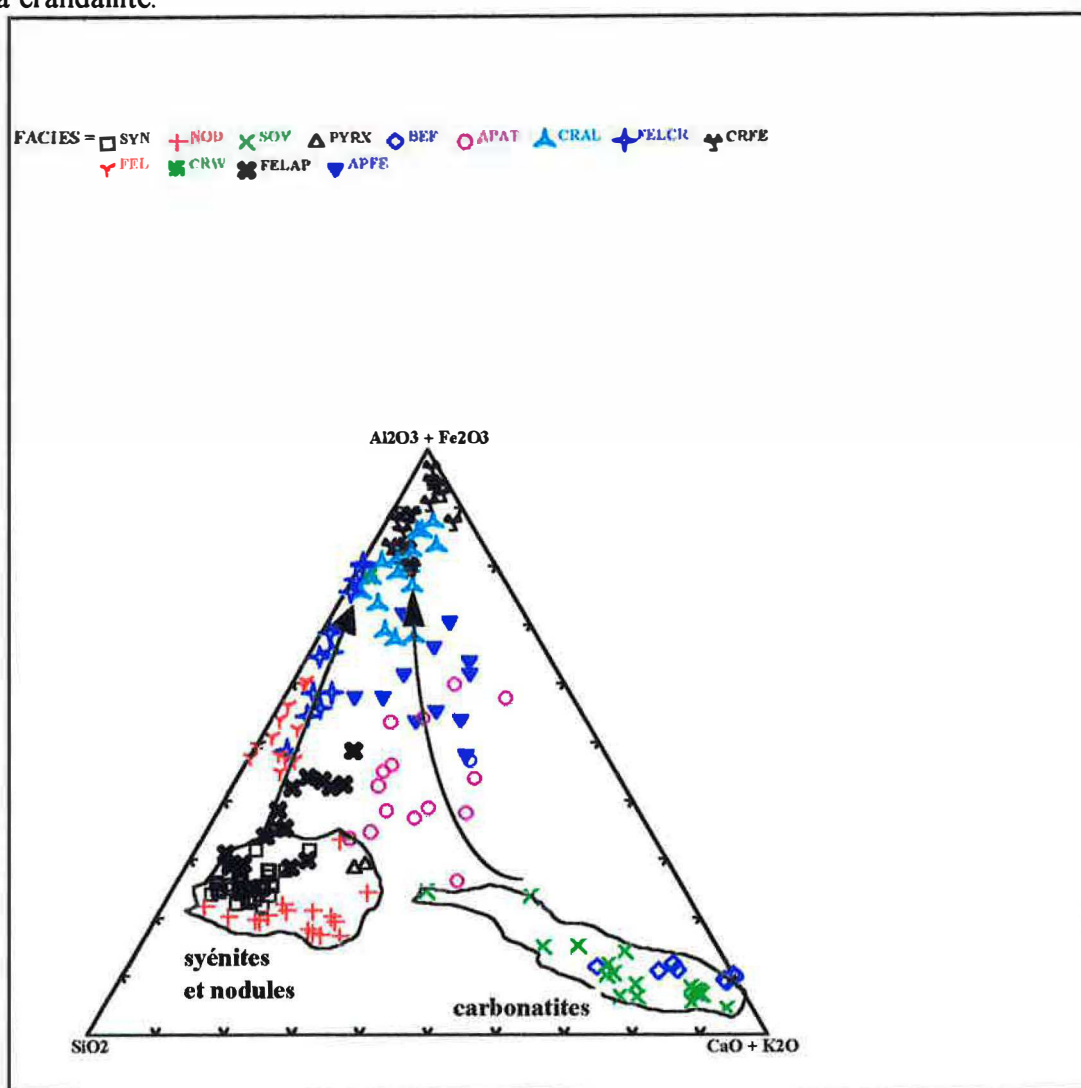
|                     | Roches mères | Minerais apatitiques | Minerais crandallitiques |
|---------------------|--------------|----------------------|--------------------------|
| <b>Altération</b>   |              |                      |                          |
| Calcite             | _____        | _____                | _____                    |
| Apatite             | _____        | _____                | _____                    |
| Microcline          | _____        | _____                | _____                    |
| Albite              | _____        | _____                | _____                    |
| Pyroxène            | _____        | _____                | _____                    |
| Pyrochlore          | _____        | _____                | _____                    |
| Zircon              | _____        | _____                | _____                    |
| Monazite            | _____        | _____                | _____                    |
| Rutile              | _____        | _____                | _____                    |
| <b>Néoformation</b> |              |                      |                          |
| Millisite           | _____        | _____                | _____                    |
| Crandallite         | _____        | _____                | _____                    |
| Wavellite           | _____        | _____                | _____                    |
| Variscite           | _____        | _____                | _____                    |
| Goethite            | _____        | _____                | _____                    |
| Nacritite           | _____        | _____                | _____                    |
| Jarosite            | _____        | _____                | _____                    |
| Rhabdophane         | _____        | _____                | _____                    |

**Tableau IV-6:** Principales suites évolutives minérales à différenciation croissante vers le sommet (ou vers l'aval) des formations latéritiques.

Il va s'en dire que la principale roche mère du gisement latéritique de Lueshe est la sövite, ceci est démontré à différentes échelles: cartographiquement (et en l'absence de structures de remaniements mécaniques) la latérite est développée sur la sövite (**figure I-5**). Les facteurs d'enrichissements en Nb (pyrochlore) dans les faciès latéritiques sont élevés suggérant une importante réduction volumique (pertes de matière par dissolution considérables): roches primaires très solubles (riches en carbonates). Les affinités géochimiques multiélémentaires dans la sövite et les transformations minéralogiques observées sont compatibles avec une filiation sövite → latérites. Cependant une composition purement carbonatitique ne peut pas expliquer à elle seule certaines variations locales dans les faciès latéritiques, seul un raisonnement multiélémentaire permettra de relier ces variations à celles des différents Protolites potentiels (carbonatite, syénite, nodule) du complexe.

Dans le diagramme triangulaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO+K}_2\text{O}$  de la figure **IV-14**, les carbonatites (sövites et béforsites) se répartissent près du pôle  $\text{CaO+K}_2\text{O}$ , alors que les roches alcalines (syénites et nodules) se distribuent globalement dans un champ délimité par les lignes à 50 et 70%  $\text{SiO}_2$ . La latérisation provoque un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  avec une tendance principale débutant du champ des carbonatites et se déplaçant vers le pôle  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3$  (corrélé à une forte baisse en  $\text{CaO+K}_2\text{O}$ ) selon la séquence: faciès apatitiques → faciès crandallitiques ; une autre tendance est observée pour les faciès feldspathiques, cette dernière tendance latéritique commence à partir du champ des roches alcalines et correspond

elle aussi à un enrichissement en  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  (avec un faible appauvrissement en  $\text{CaO} + \text{K}_2\text{O}$ ) selon la succession: faciès feldspathique - faciès feldspathique à apatite → faciès feldspathique à crandallite.



**Figure IV-14:** Projection des compositions chimiques des faciès latéritiques, des carbonatites (sövites (SOV) et béforsites (BEF)) et des roches alcalines (syénites (SYN) et nodules (NOD)) dans le diagramme triangulaire  $\text{SiO}_2$ -( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ )-(CaO+K<sub>2</sub>O). Symboles des faciès latéritiques: APAT = apatitique, APFE = apatitique riche en fer, CRAL = crandallitique riche en Al, CRFE = crandallitique riche en Fe, CRW = crandallitique à wavellite, FEL = feldspathique, FELAP = feldspathique à apatite, FELCR = feldspathique à crandallite.

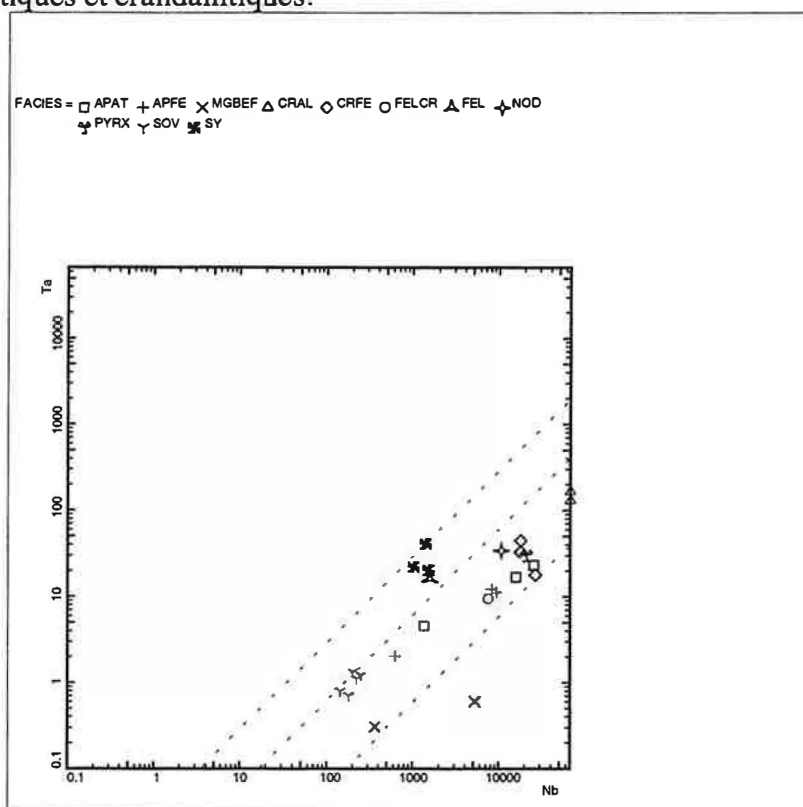
Dans les différents niveaux de la latérite de Lueshe, les structures originelles des roches mères ont été complètement effacées suite aux importantes réductions volumiques (dissolution précoce des carbonates). Par conséquent, pour étudier les relations génétiques entre les roches fraîches et les faciès latéritiques, et pour estimer les gains et les pertes en éléments lors de l'altération supergène, il est nécessaire de se référer à des éléments immobiles (ou qui ont été mobilisés dans des faibles proportions) lors de la pédogenèse.

Plusieurs éléments sont susceptibles d'être considérés comme étant immobiles dans le contexte supergène. Les plus traditionnellement utilisés sont Ti et Zr. Toutefois le comportement supergène d'un élément chimique va dépendre d'un certain nombre de processus physiques et chimiques. Les principaux facteurs intervenant sont: le site d'origine de l'élément concerné, sa solubilité dans le contexte supergène (pH, Eh), sa (ou ses) forme(s)

de transport (transport particulaire), sa (ou ses) formes de fixation (reprécipitation directe, adsorption ..).

L'étude des transformations minéralogiques qui se relaient et se succèdent au cours de la différenciation des latérites de Lueshe montre que les dissolutions minérales sélectives sont à l'origine d'une accumulation relative des phases résiduelles, en particulier du pyrochlore (principal porteur de Nb et Ta). En plus, l'étude de la composition chimique montre que le rapport Ta/Nb des pyrochlores non altérés provenant des différents faciès du complexe est lithodépendant (**Cf chapitre VI**). Les pyrochlores des syénites (et les syénites) se caractérisent par un rapport Ta/Nb élevé par rapport à celui des autres types de roches. Le rapport Ta/Nb constitue de ce fait un indice de choix pour une comparaison roches fraîches/latérites.

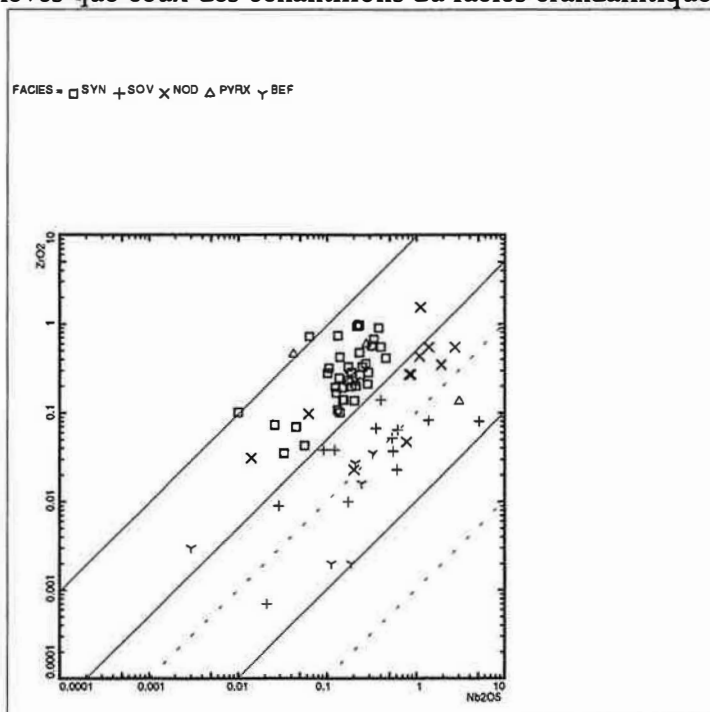
La **figure IV-15** représente un diagramme bilogarithmique Ta en fonction de Nb, dans lequel les rapports Ta/Nb constant correspondent à des droites de pente 1. Les points reportés dans ce diagramme correspondent à des analyses NAA et ICP-MS de certains échantillons représentatifs des différents faciès (roches non altérées et latérites). Dans ce diagramme les syénites et l'échantillon du faciès feldspathique se distinguent des autres faciès par des rapports Ta/Nb élevés. Par contre, l'échantillon feldspathique à crandallite montre un rapport de même ordre de grandeur que celui des autres types de faciès latéritiques. Les bédorsites montrent les rapports Ta/Nb les plus faibles. Les autres faciès présentent des rapports Ta/Nb comparables avec des subtiles variations. Les faciès apatitiques les moins transformés (à faibles teneurs en Nb et Ta) ont un rapport quasi-identique à celui des sövites. On peut remarquer également une très légère baisse de ce rapport dans les faciès les plus transformés (riches en Nb et Ta). Cette chute est moins marquée dans les échantillons crandallitiques dans les échantillons crandallitiques riches en Al suggérant que le rapport Ta/Nb de leur protolite était légèrement supérieur à celui des faciès apatitiques et crandallitiques.



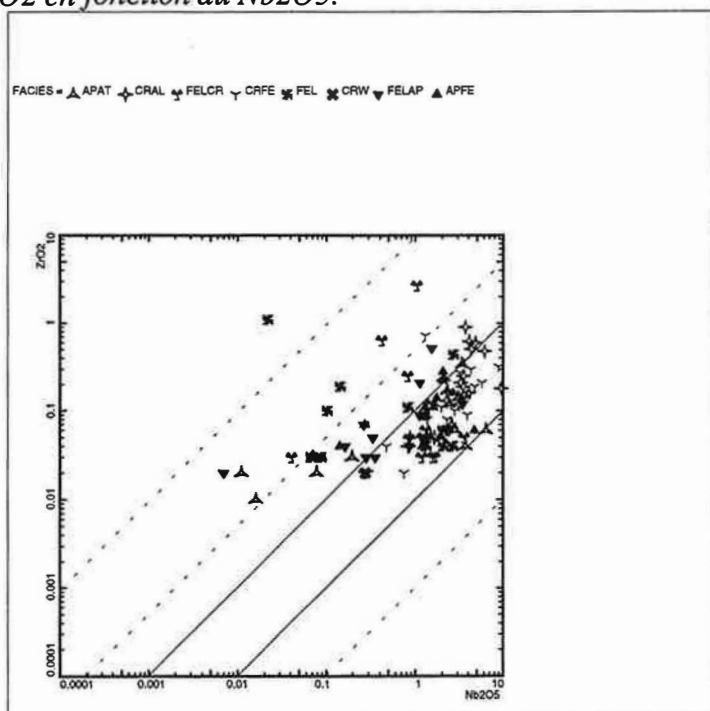
**Figure IV-15:** Projections de compositions d'échantillons représentatifs des roches fraîches et des faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique Ta en fonction du Nb. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

Le rapport  $ZrO_2/Nb_2O_5$  des syénites est plus élevé que celui des carbonatites (**figure IV-16**). La gamme de variations de ce rapport dans les nodules balaye les champs des syénites et des carbonatites. Comparativement, les rapports  $ZrO_2/Nb_2O_5$  les plus élevés (comparables à

ceux des syénites) sont rencontrés dans certains échantillons feldspathiques (**figure IV-17**). Le reste des échantillons feldspathiques, et l'ensemble des autres faciès latéritiques présentent des rapports  $ZrO_2/Nb_2O_5$  comparables à ceux des sövites et des nodules. On note également que les échantillons du faciès crandallitique riche en Al montrent généralement des rapports  $ZrO_2/Nb_2O_5$  plus élevés que ceux des échantillons du faciès crandallitique riche en Fe.



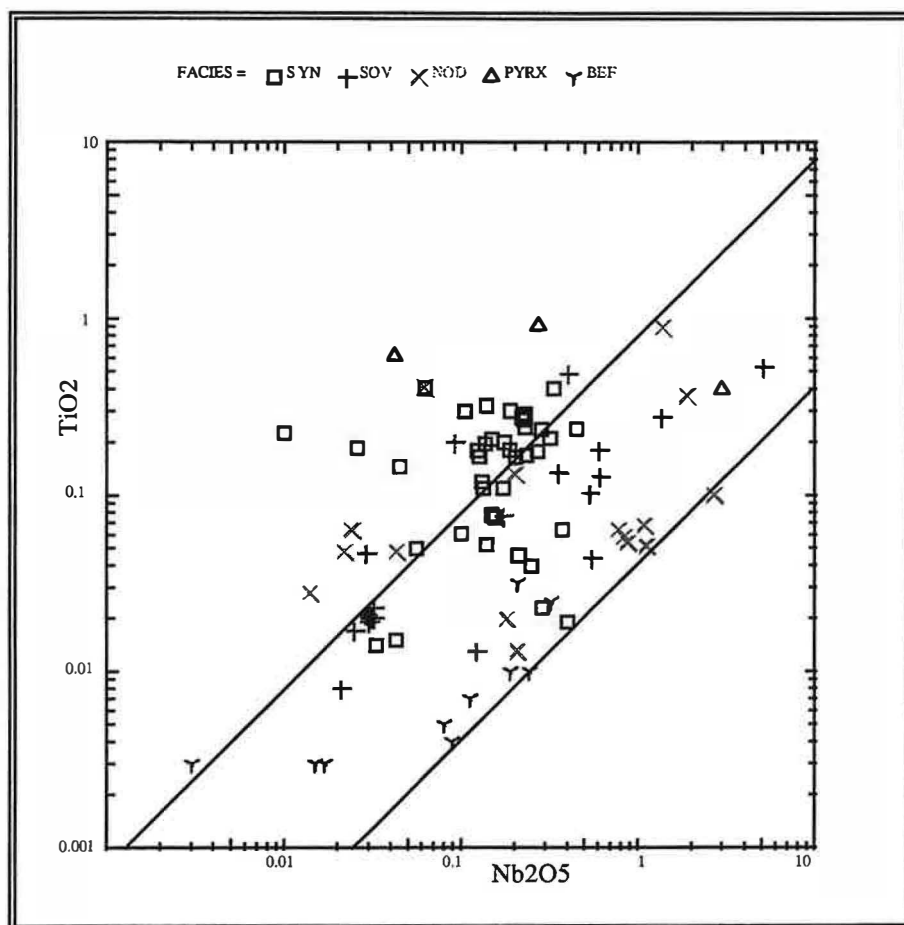
**Figure IV-16:** Projections de compositions des roches fraîches dans le diagramme bilogarithmique  $ZrO_2$  en fonction du  $Nb_2O_5$ .



**Figure IV-17:** Projections de compositions des différents faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique  $ZrO_2$  en fonction du  $Nb_2O_5$ .

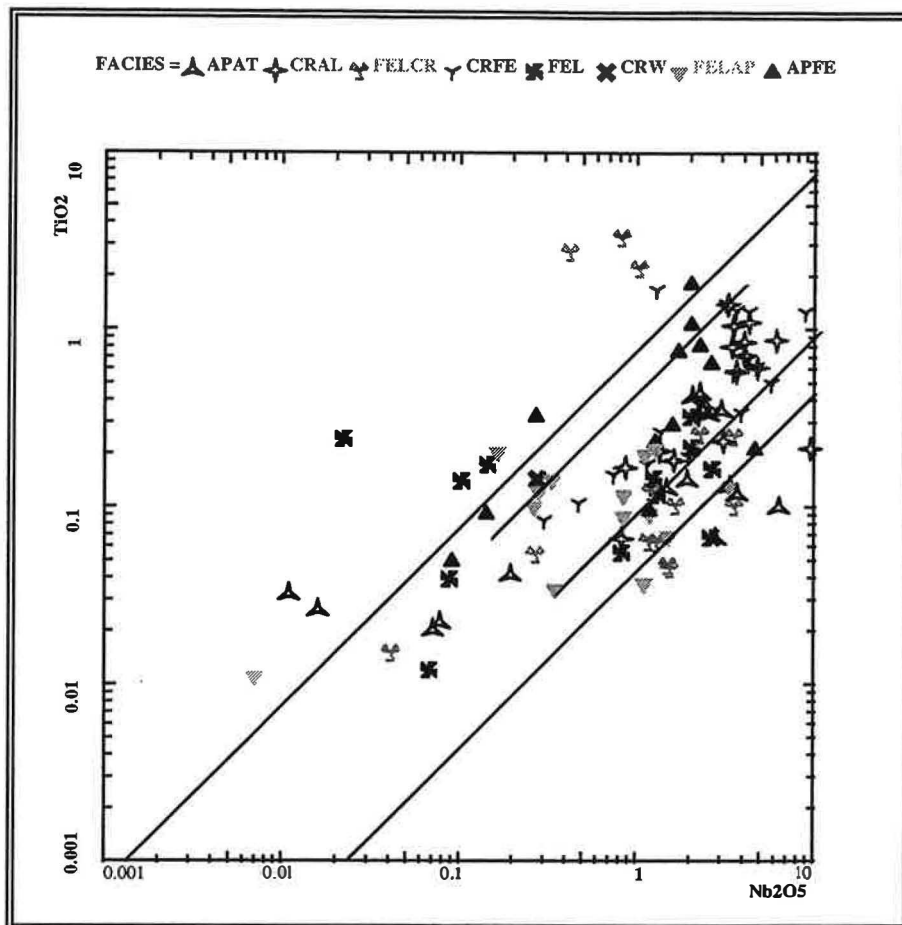
En réponse à une hétérogénéité minéralogique, la gamme de variation du rapport  $TiO_2/Nb_2O_5$  dans les roches fraîches de Lueshe est très large (**figure IV-18**). En effet, Ti est présent dans le pyrochlore, mais aussi dans plusieurs minéraux (pyroxène, biotite, rutile) dont les proportions relatives sont variables aussi bien à l'intérieur d'un même faciès que d'un

En réponse à une hétérogénéité minéralogique, la gamme de variation du rapport  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans les roches fraîches de Lueshe est très large (**figure IV-18**). En effet, Ti est présent dans le pyrochlore, mais aussi dans plusieurs minéraux (pyroxène, biotite, rutile) dont les proportions relatives sont variables aussi bien à l'intérieur d'un même faciès que d'un faciès à un autre. Toutefois, on peut dégager une légère tendance générale avec des rapports  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  plus élevés dans les syénites que dans les carbonatites. A l'image du rapport  $\text{ZrO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ , le rapport  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  des nodules montre une grande variabilité qui englobent les variations cumulées de ce rapport dans les syénites et les carbonatites.



**Figure IV-18:** Projections de compositions des roches fraîches dans le diagramme bilogarithmique  $\text{TiO}_2$  en fonction du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

La **figure IV-19** montre que la majorité des échantillons latéritiques ont un rapport  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  proche de celui des carbonatites. Certains échantillons de faciès feldspathiques présentent un rapport  $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  proche de celui des syénites. On peut remarquer aussi que la grande variabilité de ce rapport dans les faciès faiblement transformés (faciès apatitiques et feldspathique à apatite) se réduit considérablement dans les faciès plus altérés (faciès crandallitiques riche en Fe et Al).



**Figure IV-19:** Projections de compositions des différents faciès latéritiques dans le diagramme bilogarithmique  $TiO_2$  en fonction  $Nb_2O_5$ .

## 2- Approche du bilan de la latérisation par un raisonnement isoélémentaire

Rappelons que la différenciation des latérites résulte des effets cumulés de deux grands types de mécanismes:

- des mécanismes d'altération, qui sont associés à des pertes de matière, et qui sont à l'origine d'accumulations de produits résiduels, ou accumulations relatives. C'est le cas de certains minéraux (le plus souvent accessoires) stables lors de l'altération supergène.
- des mécanismes de transfert de matière qui se réalisent à plusieurs échelles, et qui sont à l'origine d'accumulation par apport, ou accumulations absolues. Ils correspondent donc à des gains de matière issus de transferts en "solution" à travers les horizons latéritiques sus-jacents (ou les formations situées à l'amont). Ainsi, il est possible d'avoir lixiviation et/ou lessivage d'un élément chimique des parties sommitales bien drainées et accumulation (absolue) dans les zones confinées de la base du profil ou de la toposéquence.

### A- Choix de l'élément invariant

Suite aux importantes réductions de volume dans les différents horizons du profil de Lueshe, il s'avère nécessaire, si l'on veut estimer quantitativement les parts respectives des accumulations relatives et des accumulations absolues au cours de la différenciation latéritique, de se référer à un élément immobile.

Le choix de cet élément invariant est fonction de deux principaux critères:

- \* l'élément chimique en question doit posséder une mobilité extrêmement réduite en solution aqueuse, en d'autres termes, il doit être soit contenu dans des

minéraux résistants aux processus d'altération, soit reprécipiter quasiment in situ lorsqu'il est libéré lors de la dissolution des minéraux porteurs.

\* il doit être distribué de façon ubiquiste dans la roche mère.

En prenant en compte les observations pétro-minéralogiques et l'étude géochimique et minéralogique des roches non altérées et des latérites, le pyrochlore, parmi tous les minéraux primaires du complexe de Lueshe, apparaît comme le minéral le plus résistant à l'altération supergène. Cette stabilité du pyrochlore, contrastant avec l'altération des autres phases, représente le fait majeur de la concentration supergène (à des teneurs exploitables) de ce minéral.

Les principales transformations chimiques du pyrochlore au cours de l'altération concernent les sites A et Y et non le site B contenant Nb. En émettant l'hypothèse de la répartition relativement homogène du pyrochlore dans les roches fraîches, Nb apparaît comme l'élément le plus adapté à un raisonnement isoélémentaire. Les autres "candidats", en particulier Ti et Zr, ne présentent pas toutes les garanties nécessaires à de bonnes estimations des bilans isoélémentaires. En effet, Ti est présent dans le pyrochlore et le rutile mais aussi dans d'autres minéraux (biotite et pyroxène) vulnérables en conditions supergènes. Zr est porté principalement par le zircon dans lequel de larges structures de corrosion ont été observées, de plus sa répartition dans les roches fraîches est très hétérogène.

### B- Mode de calcul

Le calcul du pourcentage de gain ou de perte par rapport à l'élément immobile s'effectue de la façon suivante (Nesbitt, 1979):

Soit  $x$  = teneur de l'élément  $x$  dans l'échantillon de sol.

$x_0$  = teneur de l'élément  $x$  dans la roche mère.

$i$  = teneur de l'élément invariant  $i$  dans l'échantillon de sol.

$i_0$  = teneur de l'élément invariant  $i$  dans la roche mère.

posons  $x'$  = teneur que prendrait l'élément  $x$  s'il était lui même immobile.

Nous aurons:  $x_0/i_0 = x'/i$ .

Par suite:  $x' = (x_0/i_0).i$

Le pourcentage de gain ou de perte ( $X$ ) en élément  $x$  donné par:

$$X = [(x - x')/x'] \cdot 100 = [(x/i)/(x_0/i_0 - 1)] \cdot 100$$

Selon Cramer & Nesbitt (1983) du fait de l'erreur cumulée sur  $X$ , des pourcentages compris entre -20% et +20% ( $-20\% < X < 20\%$ ) ne sont pas considérés comme significatifs et font considérer l'élément comme invariant. Les erreurs absolues sont données en fonction des erreurs relatives de chacun des termes de l'équation exprimant  $X$ :

$$dX = 100 [(\partial X/\partial x)dx + \partial X/\partial i_0 di_0 + \partial X/\partial x_0 dx_0 + \partial X/\partial i di]$$

Le calcul des bilans a été basé sur la composition chimique moyenne de la sövite, et sur les compositions moyennes des faciès apatitiques, du faciès crandallitique riche en fer et du faciès crandallitique riche en Al. Les résultats du calcul des bilans sont reportés dans le **tableau IV-7**.



|    | SOV/APA | APA/CRFE | APAT/CRAL |
|----|---------|----------|-----------|
| Na | -96.69  | -90.27   | -71.38    |
| Mg | -93.05  | -85.36   | -79.85    |
| Al | 36.71   | -20.38   | 19.66     |
| Si | -64.86  | -83.17   | -63.36    |
| P  | 137.88  | -60.64   | -50.80    |
| K  | 16.73   | -86.89   | -79.29    |
| Ca | -93.22  | -92.16   | -86.91    |
| Sr | -81.79  | 19.17    | 62.93     |
| Ti | -29.43  | 14.95    | 2.16      |
| Mn | -6.37   | -86.27   | -71.02    |
| Fe | 7.78    | -12.72   | -35.32    |
| Zr | -18.27  | -4.93    | 62.99     |
| Ba | -36.02  | -18.72   | -0.70     |
| Y  | 91.50   | -38.96   | 13.77     |
| La | 53.56   | -25.66   | 17.35     |
| Ce | 58.71   | -20.33   | 13.54     |

**Tableau IV-7:** Bilan isoniobium pour les principaux éléments majeurs et traces lors du passage de la sövite au faciès apatitique, et des passages du faciès apatitique aux deux variétés du faciès crandallitiques (crandallitique riche en Fe et riche en Al).

Le **tableau IV-8**, réalisé à l'aide des données du **tableau IV-7**, permet de visualiser la mobilité des éléments dans les différents niveaux du profil.

Dans le premier stade de l'altération (passage sövite → faciès apatitique), le calcul isoniobium met en évidence l'importante évacuation de Na, Ca et Mg. Les pertes en Si sont moyennes, alors que celles de Ba et Ti sont modérées. A ce stade d'altération K, Fe, Mn et Zr sont relativement immobiles. Al, P et TR s'accumulent de manière absolue.

Lors du passage du faciès apatitique au faciès crandallitique riche en Fe, les alcalins et les alcalino-terreux ainsi que Si sont fortement évacués. La perte en P est moyenne, alors que Al et TR subissent des pertes modérées. Ti, Zr, Fe et Ba sont relativement immobiles.

On peut s'interroger sur le bien fondé de l'application des calculs isoniobium entre le faciès apatitique et le faciès crandallitique riche en Al. En effet ce calcul montre un enrichissement absolu non négligeable en Zr, qui serait difficilement justifiable. Cet enrichissement apparent serait plutôt dû à une hétérogénéité dans la roche parentale qui serait plus enrichie en Zr (mélange sövite et nodule ou syénite). Néanmoins ce calcul donne une bonne idée entre la minéralogie de ce faciès et les éléments qui sont évacués (ou immobilisés). Si est moins lessivé (présence plus importante de la nacrite) que dans le cas du minerai crandallitique riche en fer. Fe immobilisé sous forme de goethite dans le minerai crandallitique est partiellement lessivé dans le faciès crandallitique riche en Al (plus pauvre en goethite).

| Filiation  | Pertes importantes<br>$-100 < \Delta X < -70\%$ | Pertes moyennes<br>$-70 < \Delta X < -40\%$ | Pertes modérées<br>$-40 < \Delta X < -20\%$ | Eléments invariant       | Gains faibles à moyens<br>$20 < \Delta X < 100\%$ | Gains importants<br>$>100\%$ |
|--|---|---|---|--------------------------|---|------------------------------|
| Faciès apatitique/<br>Facies crandallitique<br>riche en Al | Ca, Mg, K, Na,<br>Mn                            | Si, P                                       | Fe  | Al, Ti, Ba,<br>Y, La, Ce | Sr, Zr  |                              |
| Faciès apatitique/<br>Facies crandallitique<br>riche en Fe | Ca, Na, K, Mn,<br>Mg, Si                        | P   | Y, La, Ce, Al                               | Ti, Zr, Fe,<br>Sr, Ba    |   |                              |
| Sövite/Faciès<br>apatitique                                | Na, Ca, Mg, Sr                                  | Si  | Ba, Ti                                      | K, Mn, Fe,<br>Zr         | Al, La, Ce, Y                                     | P                            |

**Tableau IV-8:** Mobilité des principaux éléments majeurs et traces (donnant l'essentiel de la signature latéritique) déduite d'après les calculs isoniobium.

## **II- Discussion et conclusions**

### **1- Genèse (locale) des faciès feldspathiques**

Malgré certaines similitudes (composition minéralogique majoritairement feldspathique à argileuse, avec des faibles variations quantitatives en apatite, crandallite et goethite, rapport  $Al/P > 3/2$ ), les faciès feldspathiques montrent deux types de signatures géochimiques qui résulteraient d'une différence dans la nature de leurs protolites.

Certains échantillons de faciès feldspathiques présentent des rapports Ta/Nb, Zr/Nb et Ti/Nb (**figure VI-15, VI-17 et IV-19**) comparables à ceux des syénites. La roche mère de ce type d'échantillons feldspathiques aurait une composition (chimique et minéralogique) fondamentalement syénitique. L'altération de ce protolite (pauvre en carbonates) n'impliquerait pas une grande réduction de volume, et par conséquent le facteur d'enrichissement en Nb est faible.

D'autres échantillons, malgré leurs compositions minéralogiques essentiellement feldspathiques (à argileuses), présentent des caractères géochimiques "hybrides" qui les éloignent significativement de ceux des syénites. En effet leurs rapports Ta/Nb, Zr/Nb et Ti/Nb sont comparables à ceux des sövites et de certains nodules (et non à ceux des syénites). Les roches mères de ces faciès latéritiques auraient une composition intermédiaire entre un pôle carbonatitique (sövite) et un pôle feldspathique (nodules). En effet, un calcul de bilan isoélémentaire montre que l'altération de sövites uniquement ne peut pas engendrer ce type de latérites, car dans ce cas il faut envisager d'importants enrichissements absolus en Si (100 %), Al (960 %) et Zr (172 %). De tels enrichissements absolus ne sont pas réalistes. De même que l'altération de nodules seuls n'aboutirait pas à ces faciès latéritiques, car dans ce dernier cas il faut concevoir un lessivage non négligeable de Nb. Cette hypothèse de mélange sövite-nodule est concordante avec les observations de terrain qui montrent que la sövite peut contenir par endroits des inclusions de roches feldspathiques (nodules) d'une taille centimétrique à métrique.

D'un point de vue minéralogique, l'évolution de l'altération des faciès feldspathiques se traduit, après la dissolution des faibles quantités de carbonates, par une disparition progressive des feldspaths, corrélée à l'apparition de la nacrite. Les teneurs en crandallite seront régies par les quantités initiales (généralement faibles) en apatite.

### **2- Genèse des faciès apatitiques: stade d'altération de faible intensité**

Les faciès apatitiques sont composés majoritairement de minéraux à caractère résiduel. Il s'agit essentiellement de l'apatite, du pyrochlore, et du microcline. D'autres minéraux montrent un stade de dissolution bien avancé mais non total, c'est le cas de l'albite et des pyroxènes. Les minéraux néoformés se limitent à des faibles quantités de millisite, crandallite, de rhabdophane et de goethite.

Dans les faciès apatitiques les rapports Ta/Nb, Zr/Nb et Ti/Nb (**figure IV-15, IV-17, IV-19**), ainsi que les paragenèses minérales et l'état morphologique et texturales des minéraux suggèrent que le protolite de ces faciès latéritiques était fondamentalement composé de la sövite.

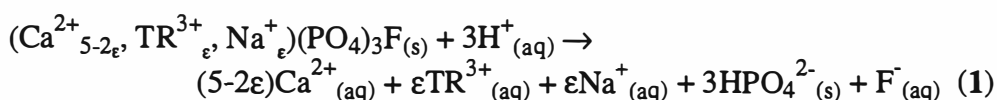
Les principaux minéraux de la sövite sont instables en conditions supergènes. Lors de la latérisation, les variations dans l'ordre et dans la vitesse de dissolution de ses minéraux se traduisent d'une part par des discontinuités minérales brutales (cas des minéraux carbonatés très solubles), et d'autre part par des suites évolutives minérales à différenciation latéritique croissante (minéraux phosphatés).

L'infiltration de la sövite par les eaux météoriques provoque:

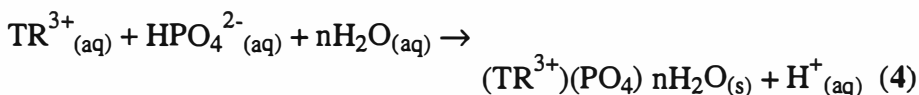
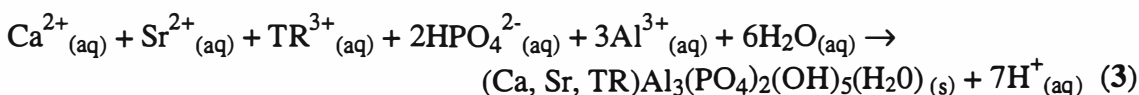
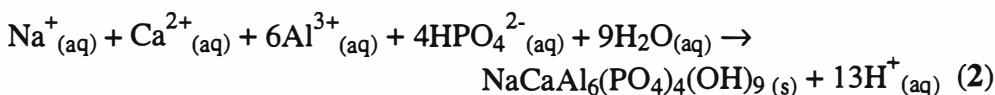
-dans un premier temps la décarbonatation de cette roche mère qui se traduit par des pertes importantes en Ca (-93%, **Tableau IV-7**). Le reste de Ca étant porté essentiellement par l'apatite. Du fait que la calcite peut constituer jusqu'à 80% de la composition modale de la sövite, la dissolution précoce de ce minéral implique un fort enrichissement relatif en certains éléments chimiques (Nb, Zr, K) portés par des minéraux reliques. Les teneurs en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans la sövite (0.51 %) sont multipliées en moyenne par un facteur de 5 dans les faciès apatitiques (2.57 %).

- une dissolution bien avancée mais non complète des albites (entraînant un lessivage de Na (-97%) et de Si (-65%)), des pyroxènes et des biotites (Ti -29%). La totalité de Fe et Mn libérés par la dissolution partielle de ces deux derniers minéraux est immobilisée sous forme d'oxydes de fer et de manganèse.

- un début de déstabilisation de l'apatite: les carbonates joueraient un rôle protecteur vis à vis de l'altération de l'apatite (effet tampon sur le fluide). Après la décarbonatation de la roche mère, le fluide circulant devient plus acide (plus agressif) et l'apatite commence à subir une dissolution partielle dans les parties sommitales (bien drainées) selon la réaction (1).

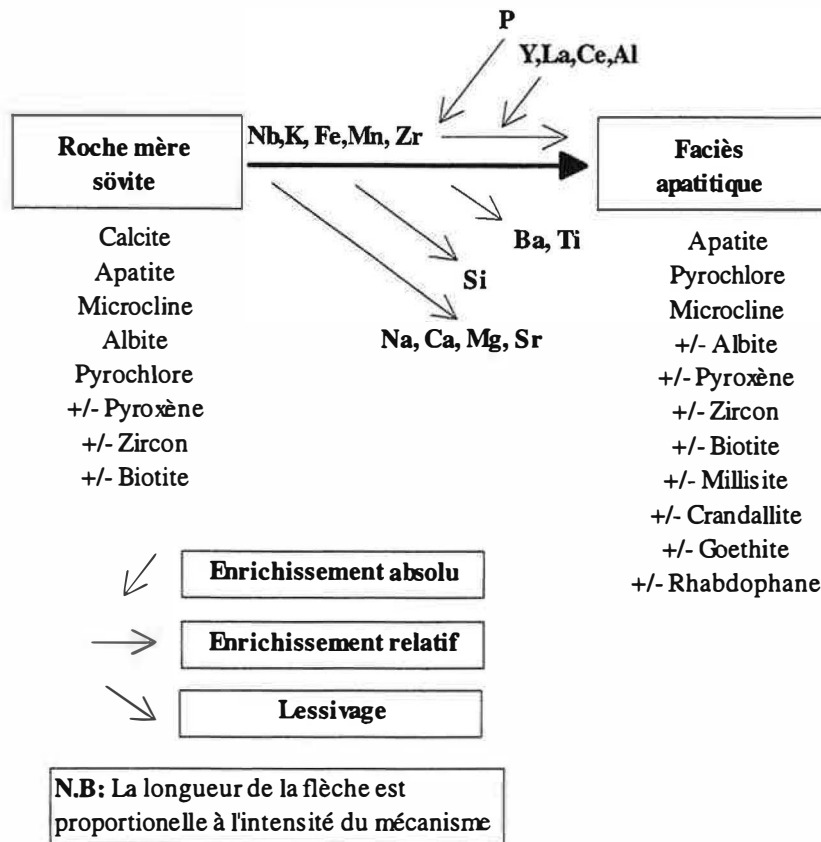


A ce stade plus avancé de l'altération, des minéraux de néoformation peuvent commencer à apparaître. Une partie de Ca<sup>2+</sup> généré par la réaction (1) et une partie de Na<sup>+</sup> libéré par la dissolution de l'albite (et/ou le lessivage du site A du pyrochlore, et la dissolution de l'apatite) se combine avec une partie d'Al (provenant d'une part de la dissolution des feldspaths et d'autre part de l'horizon sus-jacent "faible enrichissement absolu de 37%") et une partie de P (provenant de la dissolution de l'apatite et de l'horizon sus-jacent par enrichissement absolu) pour former la millisite selon la réaction (2). L'autre partie de P et Al va se combiner respectivement avec Ca et TR (provenant de la dissolution de l'apatite et d'un enrichissement absolu) pour former la crandallite et le rhabdophane selon les réactions (3) et (4).



Dans les faciès apatitiques la majorité des TR légères est donc piégée sous forme de phosphates. Les attaques acides séquentielles (Cf chapitre V) montrent que les TR, et plus particulièrement les TR lourdes sont également incorporées (probablement via l'adsorption) dans les minéraux résiduels tels que l'apatite et le pyrochlore.

Le passage de la sövite au faciès apatitique peut être résumé par le schéma suivant:



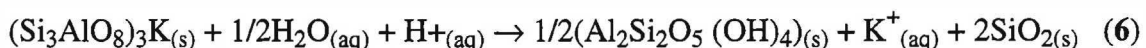
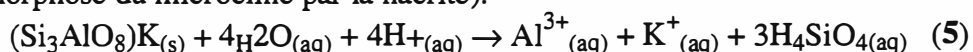
**Figure IV-20:** Schéma simplifié de la transformation latéritique de la sövite en faciès apatitique.

**Remarque:** Selon la richesse initiale de la sövite en minéraux ferromagnésiens (pyroxène et biotite) ces premières transformations aboutiraient soit à un faciès apatitique (sens strict), soit à un faciès apatitique riche en Fe.

## 2- Genèse des faciès crandallitiques, stade d'altération de grande intensité

### A- Faciès crandallitique riche en Fe

A un stade d'altération plus intense, les dissolutions minérales sélectives continuent. Il y a dissolution totale de l'apatite selon la réaction (1), alors que l'altération du microcline serait effectuée essentiellement selon la réaction (5) (dissolution congruente du microcline) et accessoirement selon la réaction (6) générant du quartz secondaire (pseudomorphose du microcline par la nacrite).



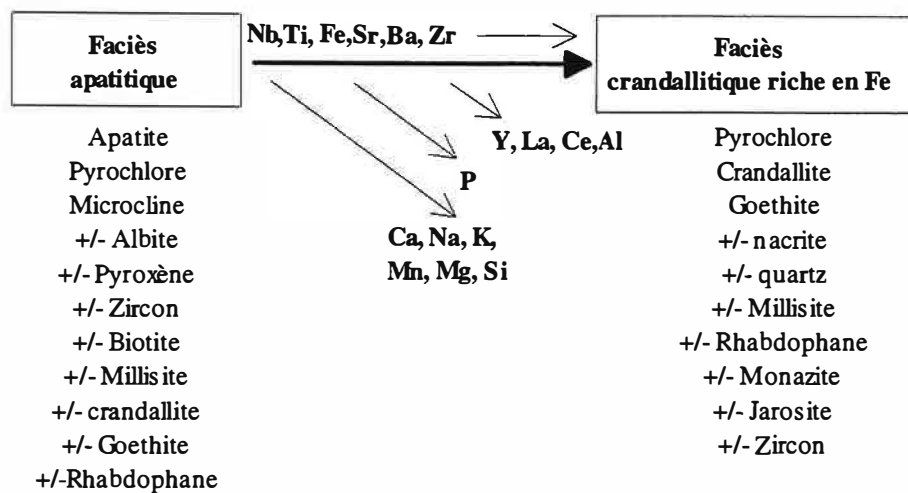
La précipitation des minéraux secondaires, déjà amorcée dans le faciès apatitique, s'intensifie. Une partie de P et Al se combine avec une partie de Ca et TR pour former la crandallite et le rhabdophane. Le reste de Ca (-92%, tableau IV-7) est évacué hors du profil, alors que l'excès de P et Al est lessivé vers le faciès apatitique sous-jacent pour former les phosphates secondaires.

La majeure partie de Si est lessivée hors du profil (-83%), l'autre partie sert à la formation de la nacrite.

Il ressort de l'ensemble des observations pétrographiques mais aussi du calcul du bilan isoélémentaire que la goethite s'est constituée à partir du fer libéré sur place lors de l'altération des minéraux ferromagnésiens. Les expériences d'attaques acides séquentielles montrent qu'à ce stade de l'altération, les oxydes de fer jouent un rôle non négligeable dans le piégeage des TR (Cf chapitre V). Le fractionnement des TR est ainsi contrôlé (1) par les phases secondaires vectrices de TR (crandallite et rhabdophane), (2) par les phases résiduelles (incorporation des TR lourdes dans le pyrochlore et la monazite) et aussi (3) par les autres minéraux susceptibles d'adsorber les TR (goethite en particulier).

Certains échantillons crandallitiques renferment de la jarosite. La genèse de ce minéral serait étroitement conditionnée par la minéralogie de la roche mère. Les sulfures sont des composants mineurs des carbonatites de Lueshe. Ils sont représentés essentiellement par la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) à laquelle s'ajoute parfois de la chalcoppyrite. La richesse "locale" des carbonatites en sulfures serait mémorisée dans les faciès latéritiques par la jarosite. Ainsi, le processus d'oxydation aqueuse (en négligeant l'altération biologique et l'oxydation électrochimique) de la pyrite, associé à l'altération du microcline, peuvent localement enrichir le fluide circulant en  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{K}^+$  et favoriser la précipitation de la jarosite. La formation de ce minéral va abaisser fortement  $a_{\text{K}^+}$  dans le fluide résiduel, ce qui expliquerait l'absence systématique du kalipyrochlore dans les échantillons latéritiques à jarosite (Cf chapitre VI).

Comme le montre la **figure IV-21**, l'ensemble faciès apatitique/faciès crandallitique (riche en Fe) forme une suite évolutive dans laquelle le faciès crandallitique se développe aux dépens du faciès apatitique par des disparitions minéralogiques (apatite, ferromagnésiens et feldspaths), accompagnées d'une intensification des néoformations (crandallite, goethite). Cette évolution s'inscrit dans un milieu où fonctionne une dynamique essentiellement soustractive et qui conduit à des accumulations relatives de certains éléments immobiles (Nb, Ti, Zr, Fe, Ba). Les teneurs en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dans le faciès crandallitique (4.66 %) se trouvent ainsi multipliées par un facteur de 1.8 par rapport au faciès apatitique et d'un facteur de 9.1 par rapport à la sövite. Après la disparition des ferromagnésiens, Ti est porté essentiellement par le pyrochlore et affiche de ce fait un caractère immobile. Cette diminution des phases minérales porteuses de Ti se traduit par de faibles variations du rapport Ti/Nb dans les faciès crandallitiques (**figure IV-19**). Ba libéré par la dissolution des feldspaths est incorporé dans la structure du pyrochlore par des réactions d'échange cationiques (Cf chapitre VI). La filiation génétique entre les faciès apatitiques et les faciès crandallitiques est également confirmée par les rapports entre Nb, Ta, Ti et Zr (**figure IV-15, IV-17 et IV-19**). Le passage du faciès apatitique au faciès crandallitique se caractérise aussi par une augmentation du rapport Sr/Ca (**figure IV-6**), qui est en relation avec le "relais" minéralogique de l'apatite par la crandallite comme cela a été signalé pour d'autres profils latéritiques développés aux dépens de carbonatites (Laval et al., 1988).



**Figure IV-21:** Schéma simplifié de l'évolution du faciès apatitique en faciès crandallitique riche en Fe.

### B- Faciès crandallitique riche en Al

Les différences minéralogiques entre le faciès crandallitique riche en Fe et le faciès crandallitique riche en Al sont d'ordre quantitatif (proportions relatives de goethite et nacrite) et non qualitatif. Le faciès crandallitique riche en Al montre de ce fait un rapport Al/Fe (**figure IV-3**) supérieur à celui du faciès crandallitique riche en Fe. Cette variabilité des faciès crandallitiques ne constitue donc pas des degrés d'altérations différents. En effet, dans de nombreux sondages, on observe des alternances répétitives entre ces deux types de faciès sans aucune polarité particulière. La genèse de l'un ou de l'autre type de faciès crandallitique serait conditionnée par les carences ou les dominances de la roche mère en Al (stock pré-latéritique en feldspaths). La roche mère du faciès crandallitique riche en Al serait une sövite "impure" riche en inclusions silicatées (nodules). Le calcul du bilan isoélémentaire est concordant avec cette hypothèse, car une éventuelle filiation génétique: sövite "pure" → faciès crandallitique riche en Al (via faciès apatitique) nécessiterait un fort enrichissement absolu en Zr, qui est chimiquement et minéralogiquement hautement improbable. Le degré d'impureté de la carbonatite génératrice du faciès crandallitique riche en Al est perceptible dans ces faciès latéritiques par des rapports Ta/Nb (**figure IV-15**) et surtout Zr/Nb (**figure IV-17**) sensiblement plus élevés que ceux du faciès crandallitique riche en Fe.

### C- Faciès crandallitique à wavellite

La différenciation de la latérite de Lueshe se caractérise par le développement de suites minérales évolutives pour les minéraux silicatés (argilisation des feldspaths) et pour les minéraux phosphatés. Pour ces derniers minéraux toute une suite de composés du phosphate apparaît aux dépens de l'apatite selon un ordre bien déterminé. Dans les premiers stades de la dissolution de l'apatite, c'est d'abord la millisite (phosphate alumineux à Na et Ca) qui apparaît, puis un mélange de millisite et crandallite (phosphate alumineux à Ca), ensuite la crandallite toute seule (après disparition de l'apatite), et enfin une association de crandallite et de phosphates alumineux (wavellite et variscite). Il apparaît que cette séquence de minéraux phosphatés traduit un appauvrissement graduel du milieu en alcalin: Na est plus mobile que Ca, qui est lui même plus mobile que Sr.

En raison de la grande mobilité de Na, la millisite n'apparaît que dans les premiers stades d'altération pendant lesquels la dissolution de l'albite et le lessivage sélectif du site A du pyrochlore (Cf chapitre VI) peuvent alimenter le fluide en Na. Par la suite, c'est la crandallite qui domine, et sa composition chimique mémorise la mobilité différentielle entre Ca et Sr. En effet la crandallite (et les faciès crandallitiques) se distingue de l'apatite (et des faciès apatitiques) par un rapport Sr/Ca plus élevé (**figure IV-6**). Par la suite, après le

lessivage de Ca, la crandallite est partiellement déstabilisée et la wavellite aciculaire et les nodules de variscite apparaissent. Ces deux derniers minéraux dériveraient (dans les zones bien drainées) de la dissolution de la crandallite suivie d'une cristallisation in situ. Ca résultant de la dissolution de la crandallite, serait évacué hors du profil.



# ***CHAPITRE V***

## ***COMPORTEMENTS DES TERRES RARES***



**I- INTRODUCTION****1- Généralités sur les terres rares**

Contrairement à leur dénomination de terres rares (due essentiellement à leur découverte tardive et aux difficultés initialement rencontrées lors de leur séparation), les teneurs de ces éléments ne sont pas mineures (Taylor, 1964; Weaver & Tarney, 1984; Taylor & McLennan, 1985; Condie, 1993; Henderson, 1996). En effet le Thulium, l'élément le plus rare de la série, se situe au même niveau d'abondance que l'Ag. Le cérium est la terre rare la plus abondante dans la croûte terrestre (concentration estimée à 30 µg/g). Les terres rares (TR) ou lanthanides constituées de 15 éléments du La au Lu, appartiennent au groupe III-b de la classification périodique. Dans la plupart des minéraux et dans les solutions aqueuses, les TR ont un nombre de coordination (NC) de 8 (Hinchey & Cobbele, 1970; Tanaka & Yamashita, 1984; Johanssen & Wakita, 1985; Cossy et al., 1987), l'élément le plus proche avec lequel ils peuvent se substituer dans les réseaux cristallins étant  $\text{Ca}^{2+}$  (Burt, 1989). Les TR possèdent une structure électronique spécifique. En effet, si le nombre des électrons de valence est fixe (3), le passage de La au Lu se fait par le remplissage progressif de la couche interne 4f induisant une décroissance régulière du rayon ionique (appelée contraction lanthanique) (Shannon, 1976). La diminution du rayon ionique provoque de faibles différences de basicité mises à profit pour la séparation des terres rares (extraction liquide-liquide par exemple). La couche interne 4f est protégée par les couches saturées  $5\text{P}^6$  et  $5\text{S}^2$  pour une configuration électronique  $4f^i 5d^1 6s^2$  ( $0 \leq i \leq 14$ ). Les niveaux électroniques 4f sont donc peu sensibles aux effets du champ cristallin et il en résulte des propriétés physiques spécifiques. Par contre, la similitude de la configuration électronique externe confère aux TR des propriétés chimiques similaires à deux exceptions près. En effet sous des conditions oxydantes, Ce trivalent peut perdre l'électron situé sur la couche 4f et acquérir la valence  $4^+$ , ce changement de valence s'accompagne d'une baisse du rayon ionique et par voie de conséquence, un comportement géochimique différent. Dans un milieu réducteur Eu peut acquérir un électron sur la couche 4f et passer à l'état  $\text{Eu}^{2+}$  avec une augmentation du rayon ionique qui le rapproche du cation  $\text{Sr}^{2+}$ . Ce et Eu sont, de ce fait, des témoins importants des processus d'oxydoréduction. Le déficit ou l'enrichissement en Ce et en Eu est exprimé par une anomalie négative ou positive. Celle-ci rend compte de l'écart entre la concentration normalisée aux chondrites de l'élément et la teneur obtenue par interpolation, sur le graphisme semi-logarithmique, entre les deux terres rares voisines.

Les TR sont traditionnellement divisées en deux groupes:

- les terres rares légères (LREE = light rare earth elements) de La à Eu.
- les terres rares lourdes (HREE = heavy rare earth elements) du Gd au Lu auxquelles on rattache Y du fait de ses comportements chimiques et physiques similaires (bien que Y est la terre rare la plus légère).

Le rapport La/Yb normalisé aux chondrites (ch) ou aux roches parentales permet une évaluation quantitative du fractionnement entre LREE et HREE. Le rapport  $(\text{La/Y})_{\text{ch}}$  indique le fractionnement absolu en TR, tandis que le rapport  $(\text{La/Yb})_{\text{roche parentale}}$  donne le fractionnement des TR au cours de l'altération.

La spécificité des TR en a fait la matière de nombreuses applications répondant à des problèmes posés dans le domaine des sciences des matériaux. Les principales utilisations industrielles des TR reposent: (1) sur leurs propriétés chimiques et structurales, c'est le cas en

métallurgie (formation d'alliage), de la céramique (stabilisation des structures cristallines) et de l'industrie du verre (dureté et coloration du verre), (2) sur leurs propriétés physiques, optiques, en particulier avec émission de lumière monochromatique par transition électronique, leurs capacités à transformer les rayons X en lumière visible (lumiphores à TR utilisés en images radiologiques), (3) sur leurs propriétés magnétiques (alliage TR avec les métaux de transition, imagerie RMN), ou (4) sur leurs propriétés électriques et nucléaires (stabilisation thermique, capteurs de neutrons thermiques).

Du fait de l'importance économique des TR, la recherche de leurs gisements n'a cessé d'augmenter. Les gisements à TR sont de plusieurs types, qui vont des complexes carbonatitiques et leurs produits d'altérations jusqu'aux placers (Lissiman & Oxenford, 1975; Welch et al., 1975; Griffiths, 1984; O'Driscoll, 1988), en passant par les pegmatites (O'Driscoll, 1988) et les gisements associés aux roches ignées hyperalcalines (Currie, 1985; Barker & Mardock, 1988; Miller, 1988; Mariano, 1989; Sherer, 1990). La richesse des carbonatites, tant en Nb et phosphates qu'en TR confère à ces roches un rôle de source importante de ces éléments. Les minéralisations en TR associées aux carbonatites peuvent être: (1) primaires à bastnäsite et parisite (Powell et al., 1966; Castor, 1991) ou à monazite (Mariano, 1989), (2) hydrothermales à monazite et fluocarbonates à TR (Deans, 1966; Loureiro & Tavares, 1983; James, 1966; Van Wambeke, 1977; Argall, 1980; Zhou et al., 1980; Metz et al., 1985; Drew et al., 1990; Notholt et al., 1990), ou (3) supergènes à phosphates et phosphates alumineux de TR (Jaffe & Selchow, 1960; Mariano, 1981; Issa Filho et al., 1984; Lottermoser, 1988; Mariano, 1988; O'Driscoll, 1988; Mariano, 1989; Costa et al., 1991).

## **2- Matériel et méthodes utilisés**

Afin de préciser l'itinéraire géochimique suivie par les TR du stade magmatique, puis au cours de l'altération hydrothermale et par la suite pendant l'évolution supergène hydrolysante dans le gisement latéritique de Lueshe, une caractérisation minéralogique, pétrologique et géochimique de ces trois stades successifs a été envisagée. Le stade d'altération hydrothermale n'a jamais fait l'objet d'une description complète, ce qui rend très partielle la compréhension de ce gisement.

Le fractionnement des TR peut être appréhendé à l'aide de l'étude de spectres normalisés aux chondrites, ou aux roches au détriment desquelles se sont développés les faciès altérés. Ce genre de démarche renseigne sur l'enrichissement ou l'appauvrissement des éléments durant les différents stades d'altérations. Les teneurs en TR de la moyenne des chondrites CI (I = Ivuna) (Evensen et al., 1978) ont été utilisées dans notre étude.

Comme les terres rares sont essentiellement incluses dans des minéraux accessoires, le choix des échantillons sur lesquels les différentes analyses ont été réalisées, a été grandement guidé par des examens approfondis de lames minces au MEB, de grains de minéraux séparés ou encore de petits volumes préservés de latérites, le tout couplé à une étude en microscopie optique. Les échantillons de carbonatites fraîches renferment de la fluorapatite, de la calcite et du pyrochlore comme phases minérales primaires porteuses de terres rares.

Les échantillons hydrothermalisés se caractérisent : (1) dans les béforsites par la présence de la monazite, (2) dans les sövites par le développement de microveines à carbonate de TR auxquels sont associés la strontianite et la célestite, et (3) dans les nodules par des fluocarbonates de REE et parfois de la barytine.

Pour les échantillons de latérites, le critère de choix est le degré d'altération. Les échantillons latéritiques choisis représentent les différents horizons du profil depuis le faciès le moins transformé jusqu'au faciès le plus altéré: minerai apatitique à millisite → minerai apatitique → minerai crandallitique → minerai crandallitique à wavellite et variscite. Un faciès latéritique riche en feldspaths a été également examiné.

En plus des échantillons de roches totales, des grains de minéraux ont été obtenus après séparation électromagnétique et densimétrique suivie par un tri sous loupe binoculaire:

(1) des phases primaires: fluorapatite, calcite et pyrochlore séparés à partir de carbonatites fraîches, (2) de la lueshite comme phase hydrothermale, et (3) des minéraux transformés par l'altération supergène: fluorapatite et pyrochlore séparés à partir d'échantillons latéritiques. Le degré de pureté des minéraux séparés a été contrôlé par diffraction X, tandis que l'état de surface des minéraux (en particulier les minéraux provenant de latérites) a été apprécié par des examens MEB.

Les échantillons représentatifs sélectionnés (roches totales, minerais et minéraux séparés) ont subi des lavages acides séquentiels avec de l'acide acétique dilué (HAc 1N), de l'acide chlorhydrique dilué (HCl 1N), de l'acide fluorhydrique concentré mélangé à l'acide nitrique (HF + HNO<sub>3</sub>). Les échantillons de minerais susceptibles de contenir de la matière organique ont subi en plus un lavage à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) avant la dissolution au mélange acide fluorhydrique-acide nitrique. Ces attaques acides ont été réalisées afin d'obtenir des spectres de TR spécifiques des phases minérales solubles et non solubles caractéristiques des différents types d'altérations. Les lessivats des différentes attaques acides ont été séparés des résidus correspondants par centrifugation, puis analysés par ICP-MS (VG Plasmaquad PQ2+) pour les TR et par ICP-AES (ARL 3500 C) pour les éléments majeurs.

## **II- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LES ROCHES FRAICHES**

### **1- Répartition des REE dans la sövite fraîche et ses minéraux**

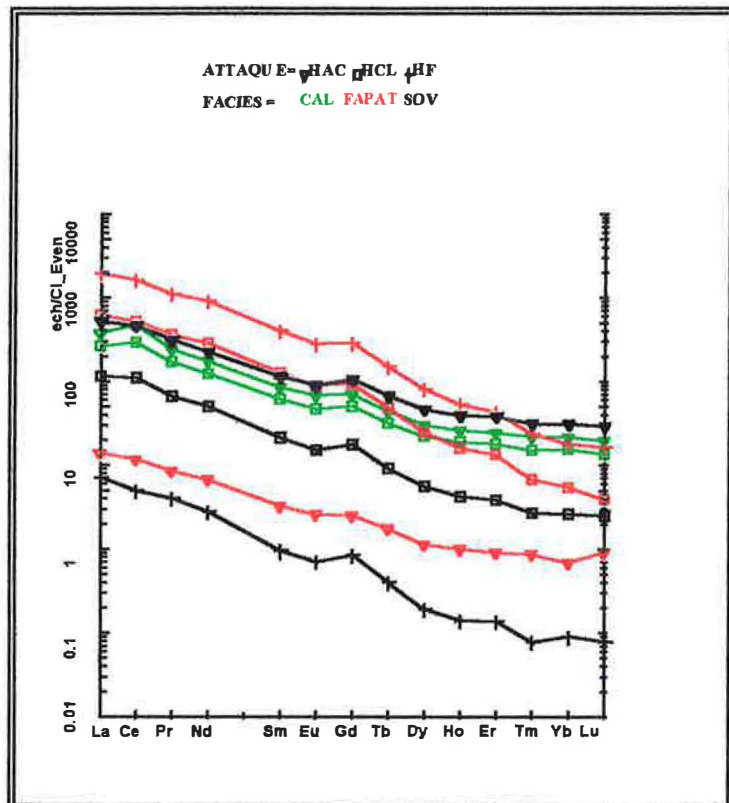
Les TR sont présentes en quantité appréciable dans la sövite fraîche. La somme des teneurs pondérales ( $\Sigma\text{REE}$ ) est de 788 ppm (**tableau V-1**), valeur comparable à celles données pour d'autres carbonatites (Loubet et al., 1972; Eby, 1975; Möller et al., 1985). L'apatite est le minéral le plus riche en TR ( $\Sigma\text{REE} = 2837$  ppm) avec des teneurs 4 fois supérieures à celles de la sövite fraîche et 3 fois supérieures à celles de la calcite ( $\Sigma\text{REE} = 873$  ppm). Pour la sövite, les TR extractibles par HAc sont 5 fois supérieures à celles libérées par HCl et 90 fois supérieures à celles libérées par HF+HNO<sub>3</sub>. Il en est de même pour la calcite dont le lessivat HAc (LHAc) présente les plus fortes teneurs en TR, qui sont 1.5 fois supérieures à celles du lessivat HCl (LHCl). A l'inverse, pour l'apatite, les plus fortes valeurs en TR se trouvent dans le lessivat HF+HNO<sub>3</sub> (LHF+HNO<sub>3</sub>) qui sont 3 fois supérieures à celles du lessivat HCl (LHCl) et 134 fois supérieures à celles du lessivat HAc.

Tous les lessivats présentent un fractionnement important des TR avec un enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Pour l'échantillon de la sövite, le rapport La/Yb dans LHAc est pratiquement égal à celui de la calcite ( $\text{La/Yb} = 25$ ), il augmente au cours de l'attaque HCl ( $\text{La/Yb}_{\text{LHCl}} = 65$ ) pour atteindre une valeur de 119 dans le résidu. Dans le cas de l'apatite, il est intéressant de noter que le rapport  $\text{La/Yb}_{\text{LHAc}}$  (30) est très proche de celui de la calcite et il devient largement plus important dans les deux autres lessivats ( $\text{La/Yb}_{\text{LHCl}} = 171$ ,  $\text{La/Yb}_{\text{LHF+HNO}_3} = 161$ ).

La plupart des lessivats montrent de faibles anomalies négatives en Eu (**tableau V-1**).

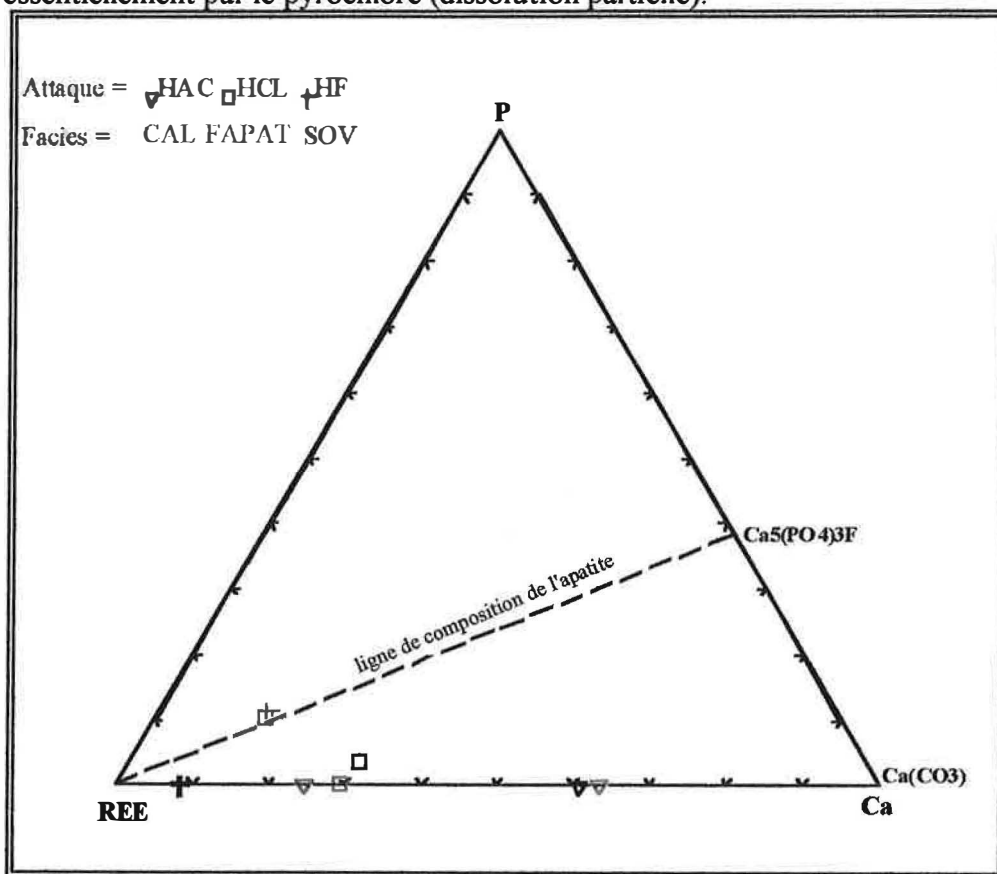
|           | CAL    | CAL    | FAP   | FAP    | FAP                   | SOV    | SOV    | SOV                   |
|-----------|--------|--------|-------|--------|-----------------------|--------|--------|-----------------------|
| Acide     | HAc    | HCl    | HAc   | HCl    | HF + HNO <sub>3</sub> | HAc    | HCl    | HF + HNO <sub>3</sub> |
| La        | 87.88  | 61.57  | 3.25  | 145.99 | 454.70                | 128.74 | 28.33  | 1.74                  |
| Ce        | 289.71 | 178.28 | 7.13  | 319.78 | 995.96                | 300.63 | 70.73  | 3.16                  |
| Pr        | 22.21  | 15.68  | 0.78  | 33.00  | 102.79                | 30.01  | 6.35   | 0.39                  |
| Nd        | 78.28  | 55.74  | 3.02  | 129.85 | 414.90                | 106.95 | 23.70  | 1.31                  |
| Sm        | 12.50  | 9.09   | 0.48  | 18.71  | 59.35                 | 17.66  | 3.27   | 0.15                  |
| Eu        | 3.75   | 2.61   | 0.14  | 4.97   | 15.64                 | 5.27   | 0.88   | 0.04                  |
| Gd        | 13.71  | 9.90   | 0.49  | 18.32  | 56.31                 | 21.67  | 3.62   | 0.17                  |
| Tb        | 1.58   | 1.14   | 0.06  | 1.74   | 5.43                  | 2.53   | 0.34   | 0.01                  |
| Dy        | 7.32   | 5.43   | 0.27  | 6.05   | 19.79                 | 11.76  | 1.43   | 0.05                  |
| Ho        | 1.41   | 1.03   | 0.05  | 0.87   | 2.87                  | 2.23   | 0.24   | 0.01                  |
| Er        | 3.86   | 2.84   | 0.14  | 2.11   | 6.78                  | 6.35   | 0.64   | 0.02                  |
| Tm        | 0.53   | 0.37   | 0.02  | 0.17   | 0.58                  | 0.80   | 0.07   | 0.00                  |
| Yb        | 3.40   | 2.45   | 0.11  | 0.85   | 2.82                  | 5.16   | 0.43   | 0.01                  |
| Lu        | 0.48   | 0.33   | 0.02  | 0.10   | 0.39                  | 0.74   | 0.06   | 0.00                  |
| ΣREE      | 526.62 | 346.45 | 15.97 | 682.52 | 2138.33               | 640.50 | 140.10 | 7.07                  |
| La/Yb     | 25.85  | 25.11  | 30.14 | 171.01 | 161.26                | 24.95  | 65.59  | 119.02                |
| (La/Yb)ch | 17.78  | 17.28  | 20.73 | 117.64 | 110.93                | 17.16  | 45.12  | 81.87                 |
| Ce/Ce*    | 1.61   | 1.40   | 1.05  | 1.07   | 1.06                  | 1.17   | 1.24   | 0.94                  |
| Eu/Eu*    | 0.83   | 0.79   | 0.85  | 0.78   | 0.78                  | 0.78   | 0.74   | 0.75                  |
| Y         | 35.39  | 21.65  | 1.63  | 8.80   | 50.87                 | 20.37  | 5.40   | 0.18                  |

**Tableau V-1:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite fraîche (SOV), de l'apatite (FAP = apatite fraîche) et de la calcite (CAL). On peut noter que la calcite est totalement dissoute après l'attaque à HCl. Ce/Ce\*, Eu/Eu\*: anomalies en Ce et Eu calculées d'après les formules de Grandjean (1989) et Meen (1990).



**Figure V-1:** Spectres de TR des différents lessivats normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). CAL = calcite, FAPAT = apatite fraîche, SOV = sövite fraîche.

Le diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) de la **figure V-2** permet de préciser les corrélations entre les TR libérées par les attaques acides et les phases minérales solubilisées. La dissolution de la calcite avec HAC puis HCl libère des teneurs importantes en TR (**tableau V-1**), Sr et Ba. L'apatite n'est vraiment attaquée qu'avec HCl et HF+HNO<sub>3</sub>. Le lessivat HAC de l'apatite correspond à la dissolution d'inclusions de calcites présentes dans les grains d'apatites. Ceci est d'ailleurs confirmé par le spectre HAC de l'apatite dont la distribution est identique à ceux de la calcite. Ces inclusions sont moins riches en REE, Sr et Ba que la calcite elle-même, suggérant l'existence de différents types de calcites ou milieux de cristallisation. Le lessivat HAC de la sövite est situé au niveau de la ligne de base de la **figure V-2** (ligne à teneur nulle en phosphore), ce qui correspond à la seule dissolution de la calcite. Par contre, la composition du LHCl est intermédiaire entre celle de l'apatite et celles des calcites. On peut remarquer que le point LHCl de la sövite est beaucoup plus proche de la ligne de base à compositions de calcites que de celle de l'apatite, ce qui indique que la teneur en calcite est largement supérieure à celle de l'apatite. La composition du LHF+HNO<sub>3</sub> de la sövite reflète la solubilisation d'autres phases minérales, qui seraient représentées essentiellement par le pyrochlore (dissolution partielle).



**Figure V-2:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats. Mêmes symboles que dans la figure précédente.

## 2- Discussion

Au terme des attaques acides, il apparaît clairement qu'il existe une différence en terme de solubilité entre la calcite et l'apatite. En effet, l'apatite ne commence à être attaquée qu'avec HCl pour atteindre son optimum de solubilisation avec HF + HNO<sub>3</sub>, livrant ainsi la majeure partie de ses TR, en revanche la dissolution de la calcite débute dès l'attaque HAC avec une extraction maximale de TR et s'achève avec HCl. En dehors d'une séparation minérale, cette différence de solubilisation entre calcite et apatite pourrait être mise à profit dans des attaques sélectives (de calcite) dans le cas de roches carbonatées.

Les spectres de TR de l'apatite et de la calcite ont des légères anomalies négatives en Eu. De telles anomalies ont déjà été décrites dans de nombreux complexes carbonatitiques (Eby, 1975; Puchelt & Emmermann, 1976; Rims kaya-Korsakova et al., 1979; Kovalenko et al., 1982). Ces anomalies résulteraient d'une ségrégation de feldspaths pendant la différenciation magmatique. Des travaux effectués sur des apatites provenant de carbonatites expliquent les anomalies négatives en Eu par une expulsion du  $\text{Eu}^{2+}$  (plus large) de la structure de l'apatite (Puchelt & Emmermann, 1976; Kovalenko, 1982). Tout l'Eu de l'apatite serait donc sous forme  $\text{Eu}^{3+}$ . Une telle interprétation n'est pas compatible avec les principes cristallographiques énoncés par Hogarth (1989). Par ailleurs, les spectres de cathodoluminescence obtenus sur les apatites montrent des raies d'émission caractéristiques du cation  $\text{Eu}^{2+}$  (409 nm), ce qui suggère que l'état d'oxydation de cet élément dans les apatites n'est pas exclusivement de valence  $3^{+}$ .

Les spectres de distribution des TR dans la sövite fraîche et la calcite séparée (**figure V-1**) restent assez similaires, à la différence de celui de l'apatite qui a une abondance en TR et un rapport La/Yb plus élevés. Une telle distribution souligne le rôle important de la calcite (qui peut constituer jusqu'à 80% de la composition modale de la sövite) dans le stock initial en TR de la sövite, malgré ces teneurs en TR 3 fois plus faibles que celles de l'apatite.

L'une des caractéristiques des apatites traitées dans cette étude est la présence d'inclusions solides de calcite, dont l'existence est confirmée par de nombreuses techniques (MEB, IR et cathodoluminescence). La présence d'inclusions de calcite, ainsi que d'inclusions fluides, est un phénomène très fréquent dans les apatites provenant de carbonatites et qui peut révéler la complexité et la variabilité des processus magmatiques (Aspden, 1980; Roeder, 1984; Ting et al., 1994). L'étude de lames minces au MEB indique que ces inclusions sont souvent de formes sphériques, d'une taille allant jusqu'à quelques dizaines de microns. Leur répartition au sein des grains d'apatite paraît assez aléatoire ne répondant pas à une orientation préférentielle. L'examen en cathodoluminescence montre que les inclusions de calcites ont une forte luminescence dans les teintes orangées. Des inclusions similaires se trouvent dans les grains de pyrochlores. Les spectres infrarouges réalisés sur les apatites fraîches (spectromètre DIGILAB FTS60 avec un détecteur MCT) mettent en évidence, en plus des bandes de phosphates, des bandes vers  $1500\text{ cm}^{-1}$  qui sont caractéristiques de carbonates. La **figure V-2** permet de cerner les relations entre les TR et les phases minérales dissoutes. Au cours de l'attaque HAc de l'apatite, seules ses inclusions de calcites sont dissoutes. Si le rapport La/Yb de ces inclusions calcitiques (30) est équivalent à celui des calcites séparées (25), il n'en va pas de même de leurs compositions chimiques. Effectivement ces inclusions sont moins riches en TR, Ba et Sr. Les caractéristiques chimiques de ces inclusions de calcites, ainsi que leur morphologie et leurs relations texturales avec l'apatite, leur confèrent un caractère primitif par rapport aux autres calcites. On aurait donc (au moins) deux types de calcite, une calcite I (précoce), présente sous forme d'inclusions solides dans les grains d'apatite et une calcite II plus grande et plus riche en REE, Sr et Ba ayant cristallisé à partir d'un fluide plus différencié. L'enrichissement en TR, Sr et Ba est compatible avec l'évolution générale des magmas carbonatitiques (Le Bas & Handley, 1979; Rims kaya-Korsakova et al., 1979; Kapustin, 1982; Samoylov & Kovalenko, 1983). Il convient de relever que le rapport La/Yb de l'apatite ( $\text{LHCl}$  et  $\text{LHF}+\text{HNO}_3$ ) est largement supérieur à celui des deux types de calcite. Le fort fractionnement LREE/HREE dans l'apatite ne serait pas seulement le résultat de l'évolution de la composition chimique du magma carbonatitique, mais aussi d'un contrôle cristallographique. En effet dans la structure cristalline de l'apatite (Beevers & McIntyre, 1946; Bragg et al., 1965), l'ion Ca occupe deux sites différents, l'un large (site A1) avec un nombre de coordination (NC) de 9, l'autre plus petit (site A2) avec un NC de 7 ou de 8. Les TR légères, du fait des dimensions de leurs rayons ioniques, occupent les deux sites avec une préférence pour le site A1, les TR lourdes n'occupent que le site A2. Semenov (1958) montre



que la sélectivité des minéraux vis à vis des TR est en liaison avec le NC du site occupé par ces éléments. Ainsi des minéraux comme la bastnäsité avec un NC de 11 présenterait une grande préférence pour les TR légères (Fleischer 1978). La calcite avec un NC de 6 serait, de ce fait, moins sélective envers les TR que l'apatite. On peut donc s'attendre, sous un effet combinatoire de la structure cristallographique et de la composition de fluide magmatique, à un fort rapport La/Yb dans les apatites par rapport à la calcite. Dans les apatites provenant de carbonatites, ce rapport est traditionnellement supérieur à 100 (Fleischer & Altschuler, 1982; 1986).

L'augmentation du rapport La/Yb dans les lessivats de la sövite depuis LHAc (25) jusqu'à LHF+HNO<sub>3</sub> (119) est à mettre en relation avec la dissolution par HAc de la calcite seule (La/Yb<sub>LHAc</sub> = 25), puis de la calcite et de l'apatite (La/Yb<sub>LHCl</sub> = 171) avec l'attaque HCl et enfin solubilisation de l'apatite (La/Yb<sub>LHF+HNO<sub>3</sub></sub> = 161) et d'une dissolution partielle du pyrochlore avec l'attaque HF+HNO<sub>3</sub>.

### **III- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LES ROCHES HYDROTHERMALISEES**

Des examens approfondis menés à différentes échelles (observations au MEB, analyses chimiques, imagerie X d'éléments) ont permis de caractériser minéralogiquement et géochimiquement l'altération hydrothermale des carbonatites (sövites et béforsites) et des roches qui leur sont associées (nodules en particulier). Les minéraux hydrothermaux à TR nouvellement trouvés à Lueshe sont: l'ancylite dans les sövites, la monazite dans les béforsites, la parisite et la synchysite dans les nodules. Suivant les paragenèses minérales rencontrées, une subdivision des roches transformées a été établie. On distingue ainsi: (1) des sövite à ancylite, (2) des sövites à ancylite, célestite et strontianite, (3) des sövites à ancylite, strontianite et barytine, (4) des béforsites à magnésite et monazite, (5) des béforsites à ankérite et monazite, et (6) des nodules à parisite et synchysite.

#### **1- Répartition des TR dans les sövites hydrothermalisées et leurs minéraux**

##### **A- Mode de développement des minéraux hydrothermaux**

L'altération hydrothermale des sövites se caractérise par la transformation de certains minéraux primaires en particulier le pyrochlore (**figure V-4D**) et par le développement de microveines résultant de la dissolution partielle de la calcite. Le diamètre des microveines peut atteindre 200 µm (**figure V-3A**), leur remplissage étant dominé par un assemblage d'ancylite, de strontianite, de célestite (**figure V-3**), de barytine (**figure V-4C**) et d'un silicate de fer (**figure V-4A et V-4B**) qui correspondrait à la fayalite. Il n'est pas rare de trouver des reliques de calcite dans ces microveines (**figure V-5A**).

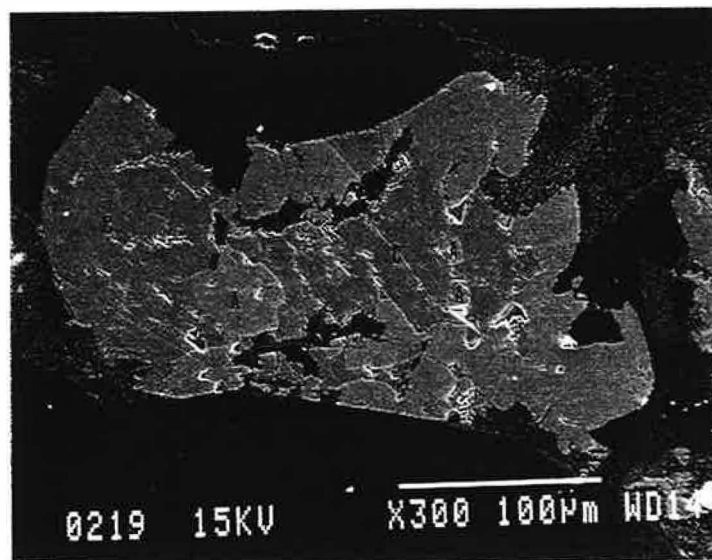
L'ancylite se présente le plus souvent sous forme de grains assez larges (centaine de microns), c'est l'un des premiers minéraux hydrothermaux à précipiter comme le montre ses relations texturales avec les autres phases (**figures V-3 et V-5**). Certaines veines à ancylite contiennent également de la barytine (**figure V-4C**) sous forme de grains bien cristallisés dont la taille peut atteindre une soixantaine de microns. La **figure V-3B** (qui est un détail de la **figure V-3A**) montre que le développement de la célestite est tardif par rapport à celui de l'ancylite. Cette chronologie relative est confirmée par la présence fréquente d'inclusions relictuelles d'ancylite au sein des plages de célestite. Dans la **figure V-3C** réalisée en mode électrons rétrodiffusés, on peut noter, la brillance de l'ancylite due à l'existence d'éléments à numéros atomiques ( $Z$ ) élevés (TR), et la présence d'une zonation répétitive au sein de la plage à célestite. Par ailleurs, la célestite peut être observée près des pyrites altérées (**figure V-4A et 4B**). La strontianite apparaît fréquemment sous forme de rosettes montrant une zonation périodique circulaire (**figure V-3A**). Ce minéral a

généralement un aspect poreux mal cristallisé, les bords externes des rosettes étant nettement mieux cristallisés que leur centre (**figure V-5C**). La strontianite se développe: (1) fréquemment sur des grains d'ancylite (**figures V-5 et V-6C**), (2) sous forme de plages englobant la célestite (**figure V-6A**), (3) en intercroissance avec la fayalite (**figure V-6D**), ou (4) indépendamment des autres phases. Le silicate de fer, sous forme de fibres plus ou moins enchevêtrées, outre son intime association avec la strontianite (**figure V-6D**) peut être observé à proximité des grains de pyrite partiellement transformés (**figure V-4A et 4B**), ou encore dans des microdomaines de dissolution de l'ancylite (**figure V-5A**).

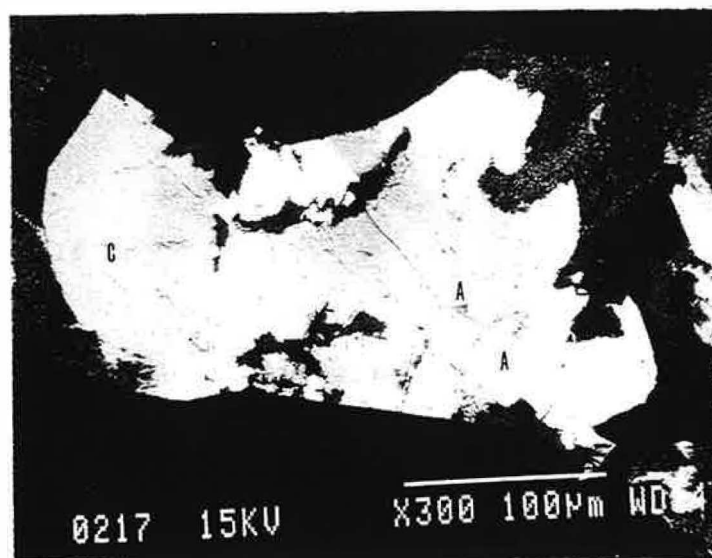
Au terme de cette description, la chronologie relative suivante d'apparition des minéraux hydrothermaux serait la suivante: ancylite  $\pm$  barytine  $\pm$  silicate de fer  $\rightarrow$  célestite  $\pm$  silicate de fer  $\rightarrow$  strontianite + silicate de fer. Parallèlement, il y a une altération des pyrochlores, une altération des pyrites, et une dissolution de la calcite.



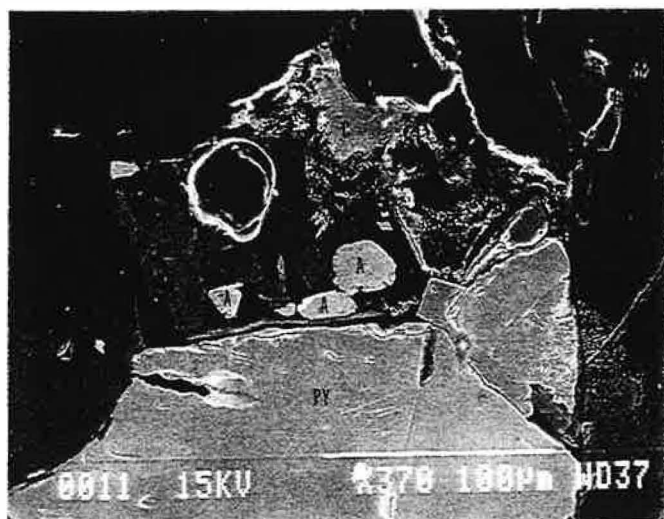
**A:** Remplissage d'une veine hydrothermale par de l'ancylite (A), de la celestite (C) et de la strontianite (SR), (MEB-électrons secondaires)



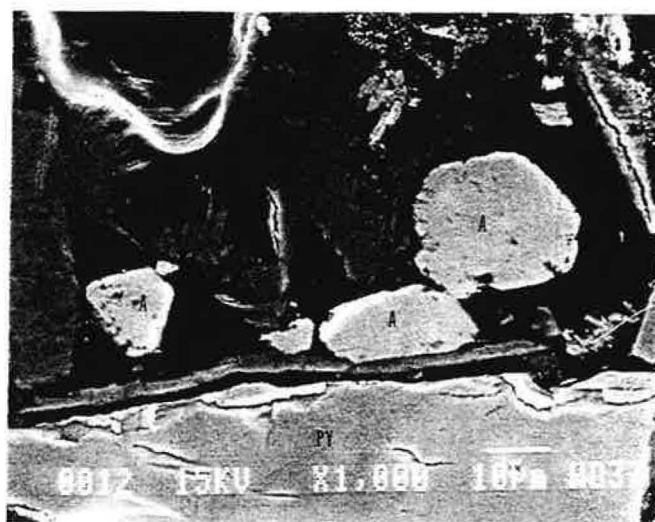
**B:** Détail de la photo précédente montrant des inclusions relictuelles d'ancylite (A) au sein de la plage à celestite (C) (MEB-électrons secondaires).



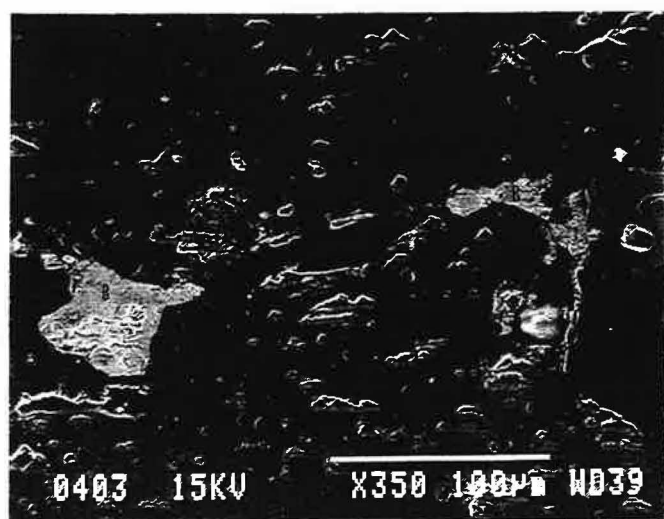
**C:** Photo MEB en mode électrons rétrodiffusés de la même zone que la photo précédente. Notez la surbrillance de l'ancylite (A) et le zonage répétitif de la celestite (C).



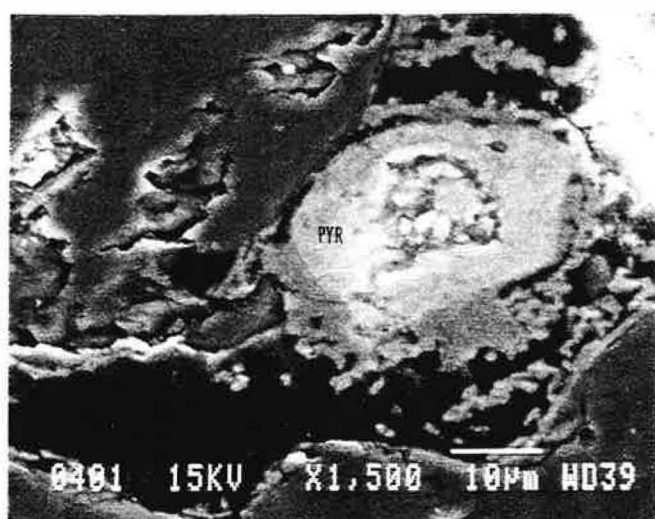
**A:** Aspect du silicate de fer (SF) développé aux alentours d'un grain de pyrite (PY). Notez la présence de la celestite (C) et de l'ancylite (A) (MEB-électrons secondaires).



**B:** Détail de la zone montrant le silicate de fer (SF) et les cristaux d'ancylite (A). PY = pyrite. (MEB-électrons secondaires).

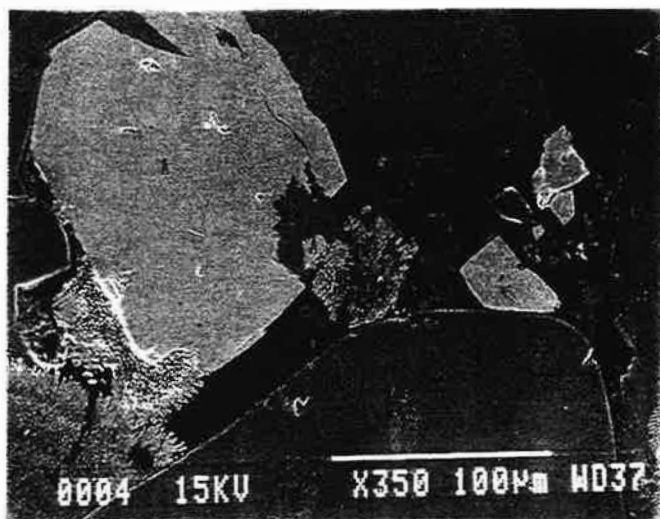


**C:** Remplissage partiel d'une veine hydrothermale par des cristaux de barytine (B) (MEB-électrons secondaires). CC = calcite.

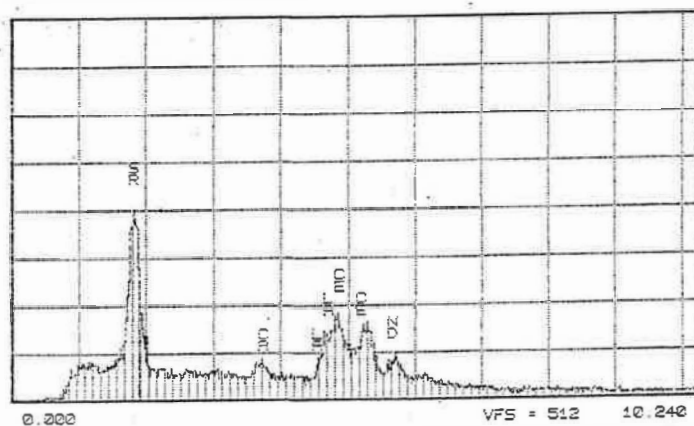


**D:** Cavité de dissolution dans un cristal de pyrochlore (PYR) hydrothermalisé (MEB-électrons secondaires)

**FigureV-4**



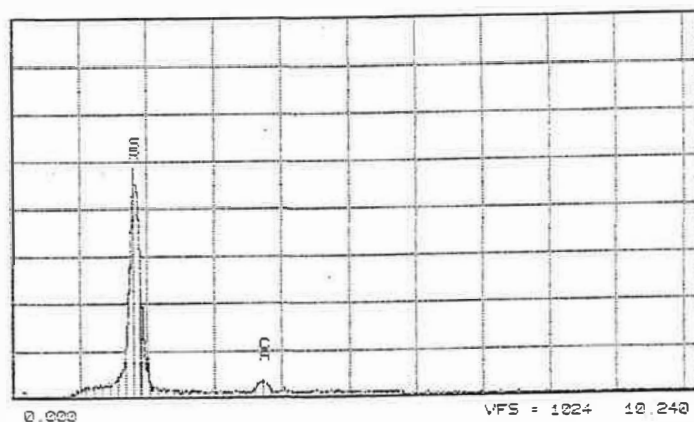
**A:** Reliques de calcite (CC) dans une veine hydrothermale à remplissage d'ancylite (A), de strontianite (SR) et de silicate de fer (SF). (MEB-électrons secondaires).



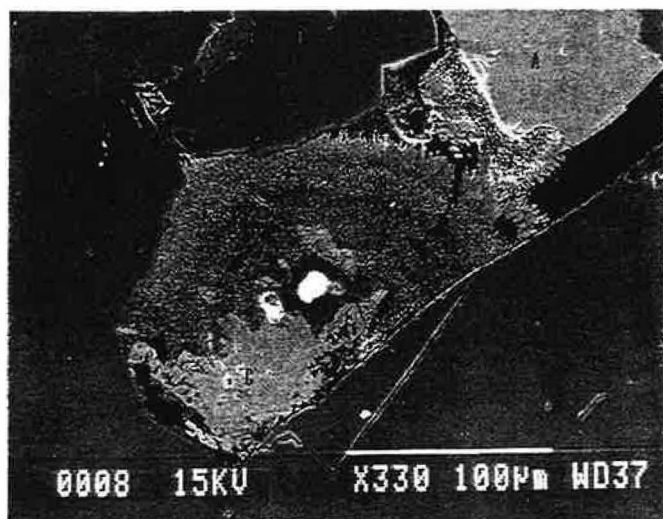
**B:** Spectre en énergie dispersive de l'ancylite.



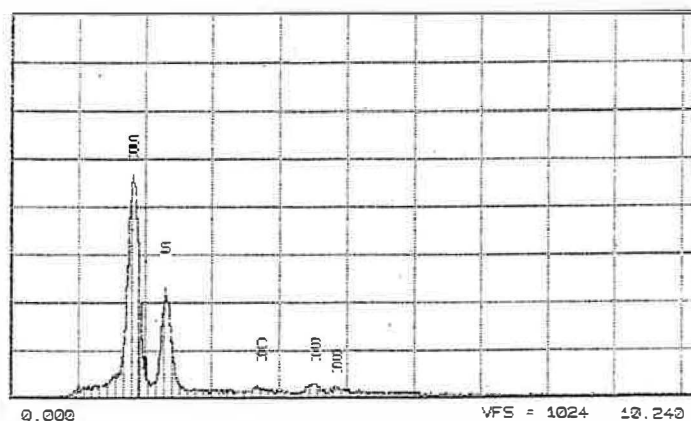
**C:** Rosette de strontianite (SR) développée sur et à proximité de l'ancylite (A) Notez la présence de la relique d'ancylite au sein de la strontianite. (MEB-électrons secondaires).



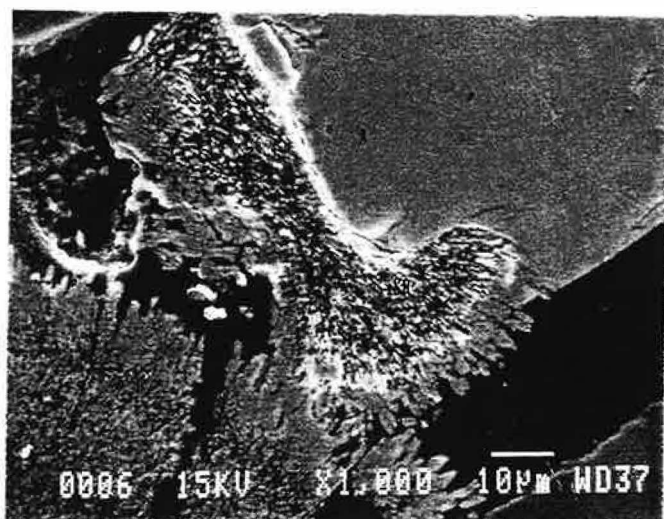
**D:** Spectre en énergie dispersive de la strontianite.



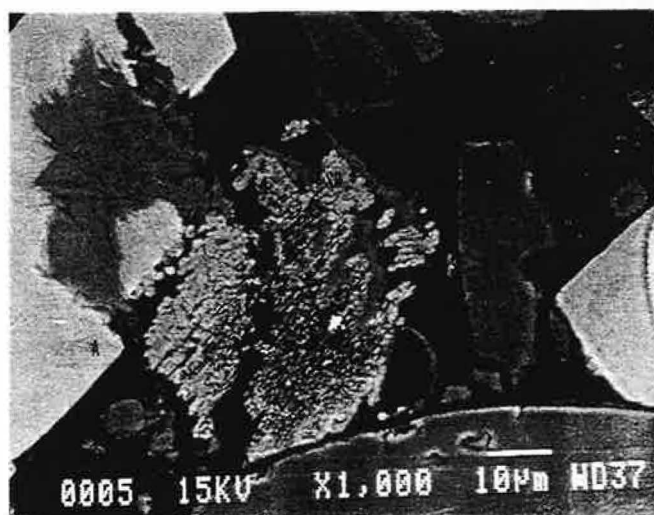
**A:** Vue montrant l'association entre la celestite (C) et la strontianite (SR). Cette dernière englobe la celestite. (MEB-électrons secondaires).



**B:** Spectre en énergie dispersive de la celestite.



**C:** Détail de la photo précédente montrant la strontianite (SR) développée sur de l'ancylite (A). (MEB-électrons secondaires).



**D:** Vue montrant le développement de la strontianite (SR) en intercroissance avec le silicate de fer (SF). (MEB-électrons secondaires).

**FigureV-6**

## B- Composition chimique de l'ancylite

L'ancylite est un carbonate hydraté de TR légères (Vlasov, 1966; Keidel et al., 1971; Kapustin, 1980), de Sr et/ou de Ca. Elle possède une structure orthorhombique (Dal Negro & Rossi, 1975) et forme une solution solide avec la gysinite (Sarp & Bertrand, 1985) et la calcioancylite (Palache et al., 1951; Keidel et al., 1971; Orlandi, 1990). La formule générale de l'ancylite peut être exprimée par:  $(TR)_x(M)_{2-x}(CO_3)_2(OH)_x(2-x)(H_2O)$ . M est majoritairement  $Sr^{2+}$  dans l'ancylite,  $Pb^{2+}$  dans la gysinite et  $Ca^{2+}$  dans la calcioancylite (Palache et al., 1951). Le pôle à TR (x=2) a été synthétisé par Sawyer & al. (1973), tandis que le pôle purement calcique (x = 0 et M= Ca) ne serait pas isotypique avec l'ancylite (Effenberger, 1981), son équivalent strontianique (x=0 et M=Sr) n'ayant jamais été décrit. L'ancylite se rencontre dans des pegmatites et dans des complexes carbonatitiques ayant subi des phases d'altération hydrothermale (Palache et al., 1951, Parker & Sharp, 1970). Ce minéral se présente le plus souvent comme un remplissage de veines et de microfractures fréquemment associées à la strontianite, à la fluorine, à l'hématite et au quartz (Mariano, 1989). Aucune analyse chimique complète de l'ancylite n'est reportée dans la littérature.

L'étude de l'ancylite est principalement basée sur le traitement d'analyses chimiques acquises à l'aide de la microsonde électronique (Université de Paris VI) sur des grains préalablement localisés et photographiés au MEB en mode électrons rétrodiffusés. Des traversées ont été effectuées sur des plages d'ancylite relativement larges à raison d'une analyse tous les 10  $\mu m$ . Le sens des traversées allait de la paroi vers le centre de la veine, afin de reconnaître les variations "éventuelles" de la composition chimique de l'ancylite au cours du remplissage des veines (en considérant implicitement que le remplissage était centripète). Quelques analyses représentatives, ainsi que la moyenne de 25 analyses sont reportées, dans le **tableau V-2**.

Les TR analysées regroupent La, Ce, Nd et Sm, aucune autre TR plus lourde que Sm ne présentait des teneurs supérieures au seuil de détection de la microsonde. La somme moyenne des TR en poids d'oxydes est de 48.87 % (**tableau V-2**), le Ce étant la TR la plus abondante avec une teneur moyenne en  $Ce_2O_3$  de 25.58 %. Le soufre et le phosphore ont été également dosés, mais le plus souvent leurs concentrations étaient inférieures à la limite de détection de la microsonde.

Les spectres de TR normalisés aux chondrites de l'ancylite montrent un fort enrichissement en TR légères (**figure V-7**). Les travaux de Vlasov (1966), Keidel et al. (1971) et Kapustan (1980) montrent que l'ancylite a une préférence pour les TR légères.

Les profils chimiques à travers l'ancylite montrent de très faibles variations de distributions d'éléments sans zonation particulière (**figure V-8**). On peut remarquer toutefois que les plus fortes valeurs de  $Ce_2O_3$  et  $La_2O_3$  se trouvent vers les bords, tandis que les valeurs les plus élevées en SrO sont plutôt situées au centre.



| ANALYSE   | A1    | B2    | C3    | D4    | Moyenne | $\sigma$ |
|---|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.04  | 0.01  | 0.03  | 0     | 0.02    | 0.02     |
| SO <sub>3</sub>   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00    | 0.02     |
| CaO   | 2.68  | 2.46  | 1.93  | 2.2   | 2.19    | 0.54     |
| FeO   | 0.01  | 0.05  | 0     | 0     | 0.09    | 0.12     |
| SrO   | 18.06 | 18.37 | 21.46 | 15.15 | 17.71   | 1.82     |
| BaO   | 0.73  | 0.74  | 0.6   | 0.79  | 0.53    | 0.20     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 14.72 | 14.72 | 13.14 | 16.91 | 13.66   | 1.44     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 24.9  | 25.2  | 24.03 | 25.58 | 25.58   | 1.25     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.44  | 7.93  | 8.03  | 7.73  | 9.00    | 1.30     |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.41  | 0.67  | 0.41  | 0.32  | 0.63    | 0.28     |
| ThO <sub>2</sub>  | 0.07  | 0     | 0.05  | 0.07  | 0.03    | 0.04     |
| UO <sub>2</sub>   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00    | 0.00     |
| F   | 0.24  | 0.29  | 0.29  | 0.33  | 0.28    | 0.03     |
| Somme   | 70.3  | 70.44 | 69.97 | 69.08 | 69.71   | 1.64     |
| O=F   | 0.10  | 0.12  | 0.12  | 0.14  | 0.12    | 0.01     |
| Total   | 70.20 | 70.32 | 69.85 | 68.94 | 69.60   | 1.64     |
| $\Sigma$ REE  | 48.47 | 48.52 | 45.61 | 50.54 | 48.87   | 1.87     |
| Formule structurale calculée sur une base cationique ( $A^{2+} + A^{4+} + \text{REE} = 2$ ) |       |       |       |       |         |          |
| Ca <sup>+2</sup>  | 0.183 | 0.168 | 0.132 | 0.157 | 0.153   | 0.037    |
| Fe <sup>+2</sup>  | 0.001 | 0.003 | 0     | 0     | 0.005   | 0.007    |
| Sr <sup>+2</sup>  | 0.668 | 0.68  | 0.792 | 0.587 | 0.668   | 0.064    |
| Ba <sup>+2</sup>  | 0.018 | 0.019 | 0.015 | 0.021 | 0.014   | 0.005    |
| La <sup>+3</sup>  | 0.346 | 0.347 | 0.309 | 0.417 | 0.328   | 0.035    |
| Ce <sup>+3</sup>  | 0.581 | 0.589 | 0.56  | 0.626 | 0.609   | 0.029    |
| Nd <sup>+3</sup>  | 0.192 | 0.181 | 0.183 | 0.184 | 0.209   | 0.030    |
| Sm <sup>+3</sup>  | 0.009 | 0.015 | 0.009 | 0.007 | 0.014   | 0.006    |
| Th <sup>+4</sup>  | 0.001 | 0     | 0.001 | 0.001 | 0.000   | 0.001    |
| U <sup>+4</sup>   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.000   | 0.000    |
| Base cat  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2.000   | 0.000    |
| P <sup>+5</sup>   | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0     | 0.001   | 0.001    |
| S <sup>+6</sup>   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.000   | 0.001    |
| F   | 0.048 | 0.059 | 0.058 | 0.07  | 0.057   | 0.007    |
| charge  | 5.093 | 5.075 | 5.011 | 5.166 | 5.110   | 0.043    |
| Sr/Ca   | 3.650 | 4.048 | 6.000 | 3.739 | 4.795   | 1.806    |
| REE/Sr  | 1.689 | 1.665 | 1.340 | 2.102 | 1.760   | 0.224    |

**Tableau V-2:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de l'ancylite(A1, B2, C3, D4) avec la composition moyenne (Moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 25 analyses. Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations divalents (Ca, Sr, Fe, Ba), des cations tétravalents (Th, U) et des TR (La, Ce, Nd, Sm) égale à 2.

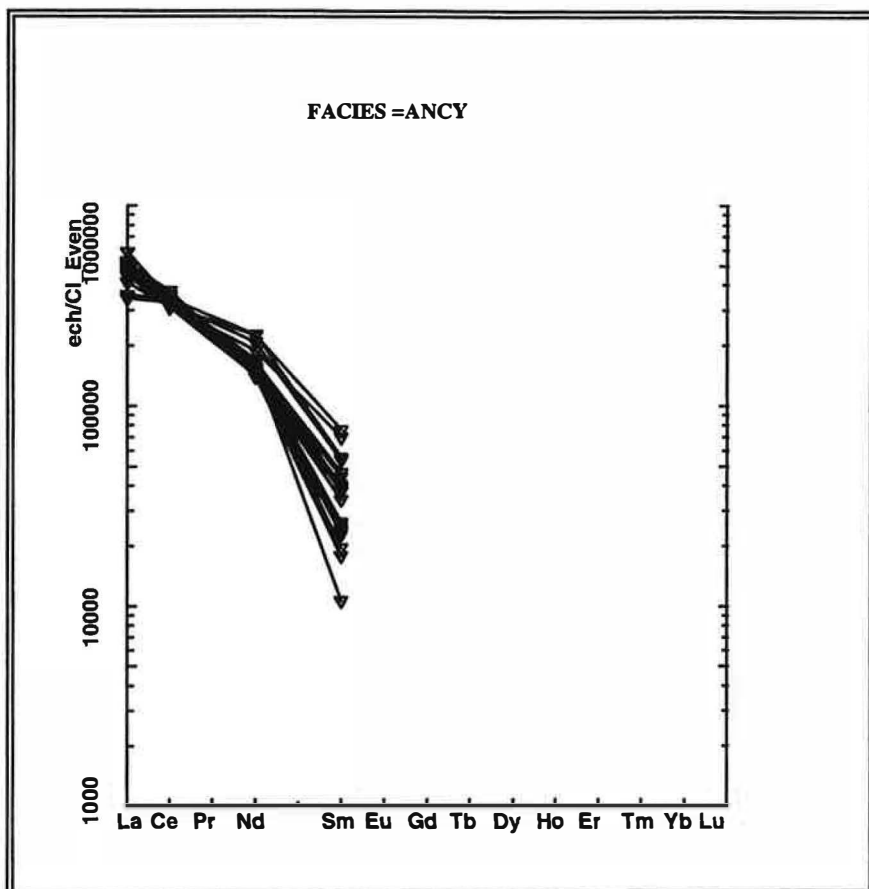


Figure V-7: Spectres normalisés aux chondrites de l'ancylite dosée en microsonde électronique.

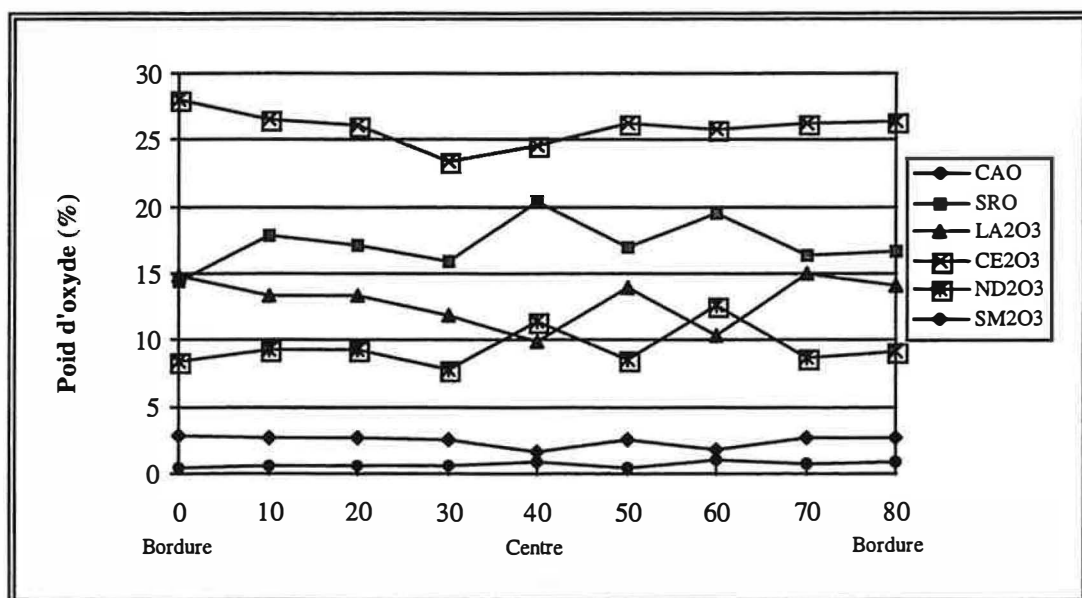
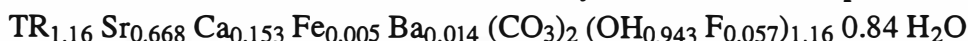


Figure V-8: Distribution des éléments (% poids d'oxydes) le long d'une traversée (une analyse tout les 10  $\mu\text{m}$ ) dans un grain d'ancylite.

Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique: TR + Sr + Ca + Ba + Fe + Th + U = 2. La formule structurale moyenne ainsi obtenue peut s'écrire:



La répartition entre (OH,F) et H<sub>2</sub>O est imposée par l'équilibre des charges. La nomenclature des minéraux du groupe de l'ancylite est basée sur le rapport Sr/Ca permettant la différenciation entre ancylite et calcioancylite, et sur la TR dominante qui permet l'attribution d'un préfixe (Levinson, 1966; Nickel & Mandarino, 1987; Bayliss & Levinson, 1988). La valeur moyenne du rapport Ca/Sr des ancylites analysés est de 4.79 (**tableau V-2**). Ce est la terre rare dominante, et l'ancylite décrite ici est une ancylite cérique: ancylite-(Ce).

## C- Résultats des attaques acides séquentielles

### a- Cas des sövites hydrothermalisées à ancylite

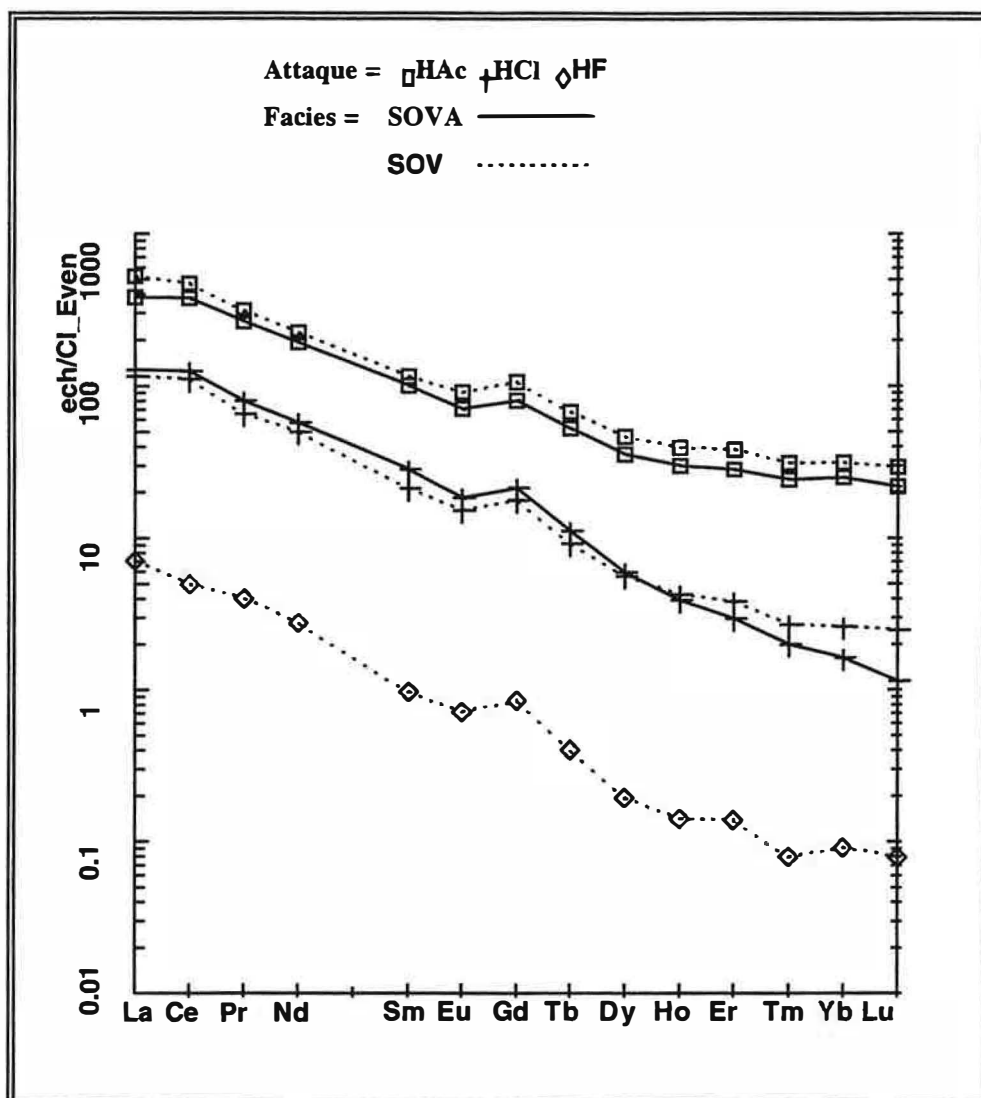
Les sövites hydrothermalisées à ancylite représentent le faciès le moins transformé comme en témoigne la présence discrète des microveines de dissolution. Le remplissage de ces veines est formé essentiellement d'ancylite à laquelle vient s'ajouter parfois de la barytine et de la fayalite.

La somme des TR lessivables par HAc et HCl est de 637 ppm, ce qui est relativement inférieur à celle des TR de la sövite fraîche de référence (788 ppm). La quantité de TR extraites par HAc est 4 fois supérieure à celle des TR dans le lessivat HCl. L'échantillon étudié ne présentait pas de résidu après l'attaque à HCl (**tableau V-3**).

| Faciès                | SOV    | SOV    | SOV                   | SOVA   | SOVA   |
|-----------------------|--------|--------|-----------------------|--------|--------|
| Attaque               | HAc    | HCl    | HF + HNO <sub>3</sub> | HAc    | HCl    |
| La                    | 128.74 | 28.33  | 1.74                  | 93.03  | 21.07  |
| Ce                    | 300.63 | 70.73  | 3.16                  | 240.59 | 59.57  |
| Pr                    | 30.01  | 6.35   | 0.39                  | 25.63  | 6.73   |
| Nd                    | 106.95 | 23.70  | 1.31                  | 91.61  | 27.41  |
| Sm                    | 17.66  | 3.27   | 0.15                  | 15.52  | 4.38   |
| Eu                    | 5.27   | 0.88   | 0.04                  | 4.12   | 1.07   |
| Gd                    | 21.67  | 3.62   | 0.17                  | 16.45  | 4.36   |
| Tb                    | 2.53   | 0.34   | 0.01                  | 1.97   | 0.42   |
| Dy                    | 11.76  | 1.43   | 0.05                  | 9.06   | 1.51   |
| Ho                    | 2.23   | 0.24   | 0.01                  | 1.69   | 0.22   |
| Er                    | 6.35   | 0.64   | 0.02                  | 4.68   | 0.49   |
| Tm                    | 0.80   | 0.07   | 0.00                  | 0.62   | 0.05   |
| Yb                    | 5.16   | 0.43   | 0.01                  | 4.13   | 0.27   |
| Lu                    | 0.74   | 0.06   | 0.00                  | 0.55   | 0.03   |
| ΣREE                  | 640.50 | 140.10 | 7.07                  | 509.66 | 127.57 |
| La/Yb                 | 24.95  | 65.59  | 119.02                | 22.54  | 78.73  |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 17.16  | 45.12  | 81.87                 | 15.51  | 54.16  |
| Ce *                  | 1.17   | 1.24   | 0.94                  | 1.22   | 1.22   |
| Eu *                  | 0.78   | 0.74   | 0.75                  | 0.74   | 0.71   |
| Y                     | 20.37  | 5.40   | 0.18                  | 41.64  | 4.11   |

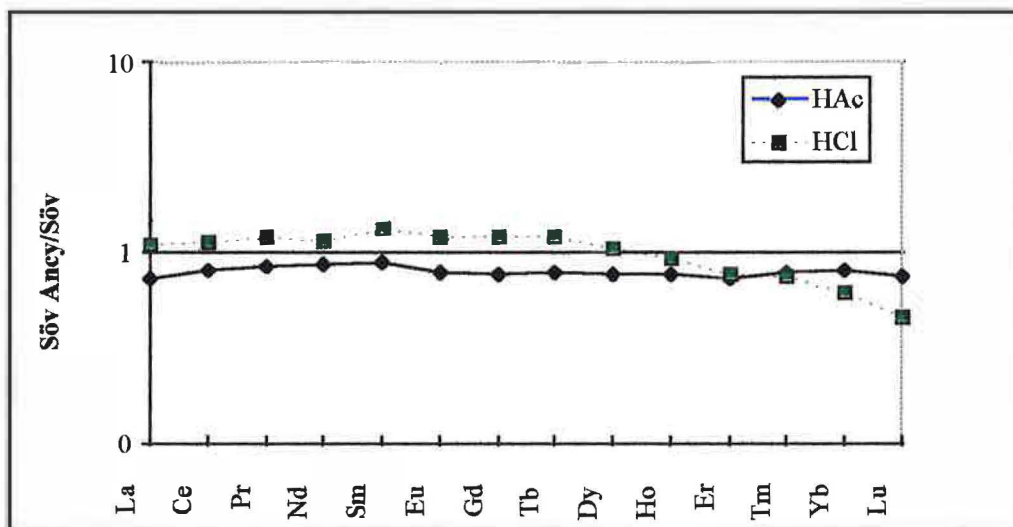
**Tableau V-3:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite fraîche (SOV), et de la sövite hydrothermalisée à ancylite.

Les spectres de TR des lessivats HAc et HCl, normalisés par rapport aux chondrites, montrent un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes (**figure V-9**), le rapport  $La/Yb_{LHAc}$  de 22.5 est quasiment égal à celui de la calcite et à celui de LHAc de la sövite fraîche. Le fractionnement TR légères/TR lourdes devient nettement plus important dans le lessivat à HCl. On peut remarquer que le rapport  $La/Yb_{LHCl}$  égal à 79 dans la sövite à ancylite est plus grand que celui du lessivat à HCl dans la sövite fraîche. Les lessivats à HCl et à HAc présentent de faibles anomalies négatives en Eu, sans qu'aucune anomalie significative en Ce soit observée.



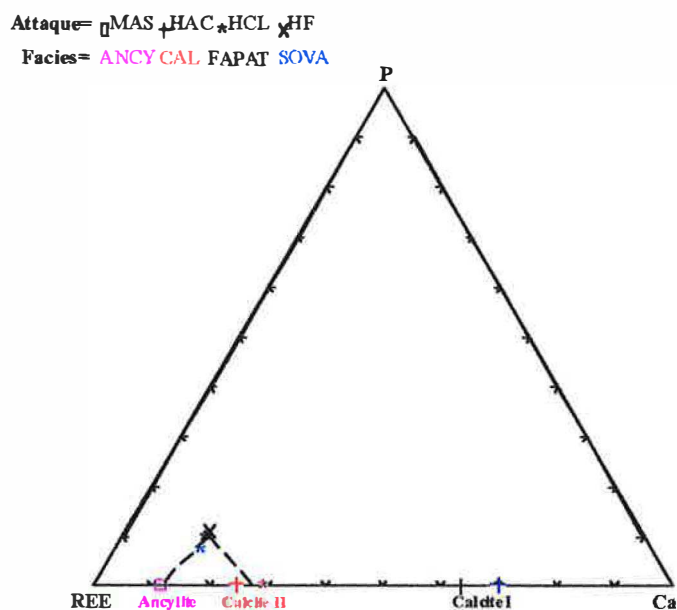
**Figure V-9:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SOVA: sövite hydrothermalisée à ancylite.

Les spectres des lessivats à HAc et à HCl de la sövite à ancylite, normalisés à leurs équivalents de la sövite fraîche de référence, sont présentés dans la **figure V-10**. Le spectre du lessivat à HAc de forme plate ne montre aucun fractionnement entre TR légères et TR lourdes. Par contre le spectre du lessivat à HCl présente un enrichissement en TR légères et intermédiaires à l'exception du La et Ce, ainsi qu'un appauvrissement bien marqué en TR lourdes. Les spectres des lessivats à HAc et à HCl ne montrent pas d'éléments anomaux.



**Figure V-10:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite à ancylite normalisés à leur lessivats équivalents dans la sövite fraîche. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

Les relations entre les TR lessivées par les attaques acides et les phases minérales dissoutes sont appréhendées par le diagramme triangulaire REE-P-Ca (**figure V-11**). Sur ce diagramme la composition chimique moyenne de l'ancylite a été reportée en plus des résultats des lessivages. La valeur du rapport Ca/TR situe le point représentatif du lessivat à HAc de la sövite hydrothermalisée près de la composition de la calcite du type 1 (calcite I). La composition calcitique du lessivat à HAc est confirmée par le rapport La/Yb (22.54). La composition du lessivat à HCl de la sövite altérée est localisée à proximité de la ligne joignant l'apatite à l'ancylite. Ce point est nettement plus proche de l'apatite, ce qui indique que la proportion de l'apatite dissoute est nettement plus importante que celle de l'ancylite (et de la calcite). On peut remarquer que l'ancylite n'est solubilisée qu'à partir de l'attaque à HCl.



**Figure V-11:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite (SOVA). Les compositions des lessivats de l'apatite (FAPAT) et la calcite (CAL) sont également reportées. Le point représentatif de l'ancylite (ANCY) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 25 microanalyses (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

## b- Cas des sövites hydrothermalisées à ancylite, célestite et strontianite

L'altération hydrothermale limitée dans les sövites à ancylite seule, devient plus prononcée dans les sövites à ancylite, célestite et strontianite. Les microveines induites par la dissolution de la calcite sont assez nombreuses. La minéralogie des veines est dominée par l'association ancylite, célestite, strontianite et fayalite. L'ancylite bien préservée dans les sövites peu hydrothermalisées (sövite à ancylite seule), est partiellement dissoute au détriment de la célestite (**figure V-3B**).

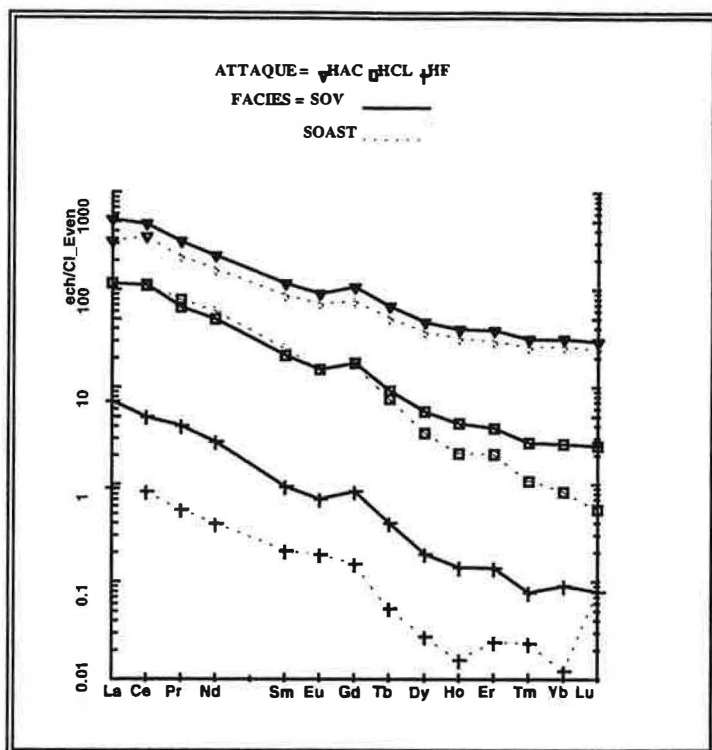
Les teneurs des TR extractibles (597 ppm) sont du même ordre de grandeur que celles des TR de la sövite à ancylite. Les teneurs en TR du lessivat à HAc sont 3 fois plus importantes que celles du lessivat à HCl et environ 400 fois supérieures à celle du lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> (**tableau V-4**)..

Si les spectres de TR normalisés aux chondrites des lessivats à HAc et à HCl ont les mêmes allures que ceux des TR de la sövite fraîche de référence, il n'en va pas de même pour celui du lessivat à HCl (**figure V-12**). En effet, l'une des caractéristiques la plus importante du lessivat à HCl est la valeur élevée de son rapport La/Yb<sub>LHCl</sub> (La/Yb<sub>LHCl</sub> = 205). Le lessivat à HCl présente une faible anomalie négative en Eu (0.7), en revanche les lessivats à HAc et à HF+HNO<sub>3</sub> ne présentent pas d'anomalies en Eu (**tableau V-4**).

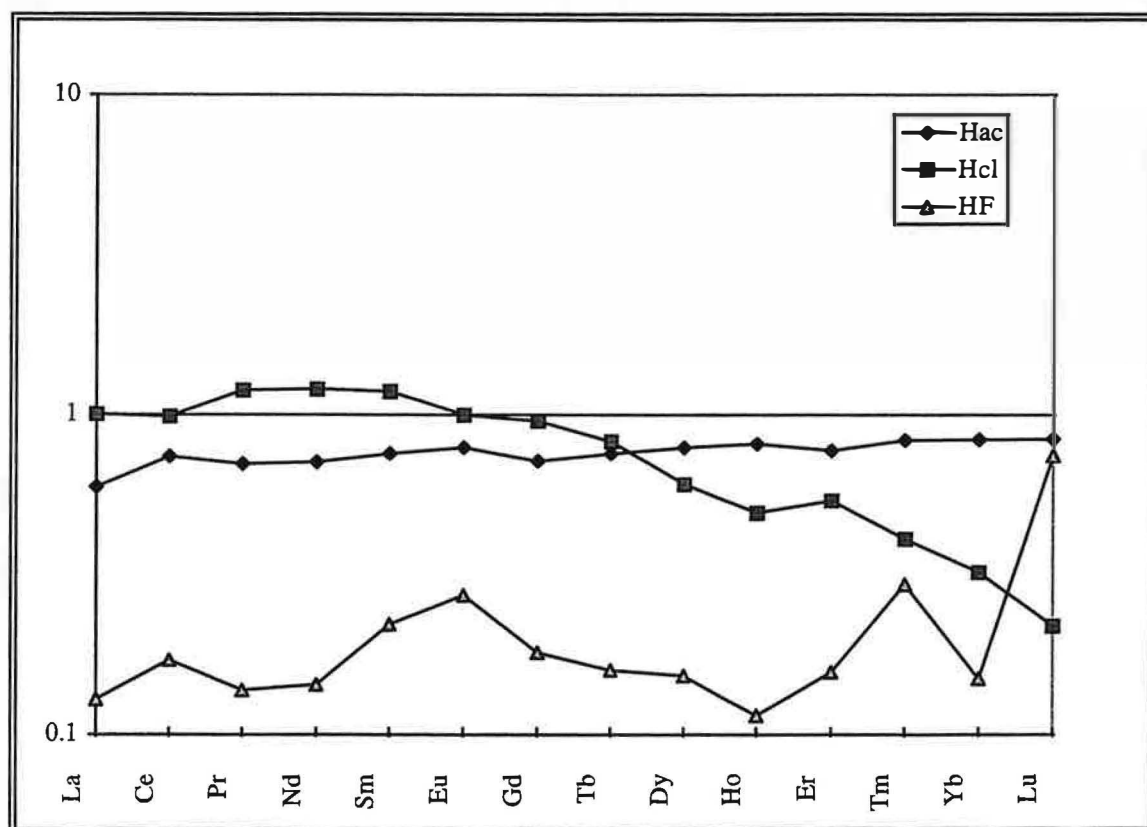
| Faciès                | SOVAST | SOVAST | SOVAST | SoZrAn | SoZrAn | SoZrAn |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Attaque               | HAc    | HCl    | HF     | HAc    | HCl    | HF     |
| La                    | 76.27  | 28.38  | 0.22   | 106.77 | 17.81  | 2.71   |
| Ce                    | 222.05 | 69.78  | 0.54   | 231.50 | 37.66  | 5.84   |
| Pr                    | 20.96  | 7.56   | 0.05   | 18.20  | 3.58   | 0.53   |
| Nd                    | 75.76  | 28.40  | 0.19   | 67.36  | 12.96  | 1.59   |
| Sm                    | 13.32  | 3.86   | 0.03   | 10.87  | 1.61   | 0.21   |
| Eu                    | 4.16   | 0.88   | 0.01   | 3.28   | 0.43   | 0.06   |
| Gd                    | 15.48  | 3.45   | 0.03   | 13.39  | 1.67   | 0.28   |
| Tb                    | 1.90   | 0.28   | 0.00   | 1.55   | 0.15   | 0.03   |
| Dy                    | 9.28   | 0.87   | 0.01   | 7.32   | 0.58   | 0.11   |
| Ho                    | 1.80   | 0.12   | 0.00   | 1.40   | 0.09   | 0.02   |
| Er                    | 4.90   | 0.34   | 0.00   | 4.13   | 0.23   | 0.06   |
| Tm                    | 0.66   | 0.03   | 0.00   | 0.55   | 0.02   | 0.01   |
| Yb                    | 4.31   | 0.14   | 0.00   | 3.54   | 0.14   | 0.06   |
| Lu                    | 0.62   | 0.01   | 0.00   | 0.53   | 0.02   | 0.01   |
| ΣREE                  | 451.49 | 144.11 | 1.09   | 470.37 | 76.97  | 11.49  |
| La/Yb                 | 17.70  | 204.53 | 102.75 | 30.20  | 125.37 | 46.53  |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 12.17  | 140.70 | 70.68  | 20.77  | 86.25  | 32.01  |
| Ce*                   | 1.37   | 1.15   | 1.20   | 1.19   | 1.10   | 1.21   |
| Eu*                   | 0.84   | 0.70   | 1.02   | 0.78   | 0.76   | 0.73   |

**Tableau V-4:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) de la sövite hydrothermalisée à ancylite célestite et strontianite (SOVAST) et de la sövite hydrothermalisée à ancylite riche en zircon (SoZrAn).

Les lessivats à HAc et à HF+HNO<sub>3</sub> normalisés à leurs équivalents de la sövite fraîche (**figure V-13**) ne présentent aucun fractionnement de leurs TR, les seules variations notables sont d'ordre quantitatif. Les teneurs en TR du lessivat à HAc et lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> sont respectivement 1.4 et 6.5 fois plus faibles que ceux de la sövite fraîche. Le lessivat à HCl, à la différence des lessivats à HAc et à HF+HNO<sub>3</sub>, présente un enrichissement en TR légères et appauvrissement en TR lourdes par rapport à la sövite fraîche. L'enrichissement en TR légères est bien marqué surtout pour Pr, Nd et Sm.



**Figure V-12:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SOAST: sövite hydrothermalisée à ancylite célestite et strontianite.



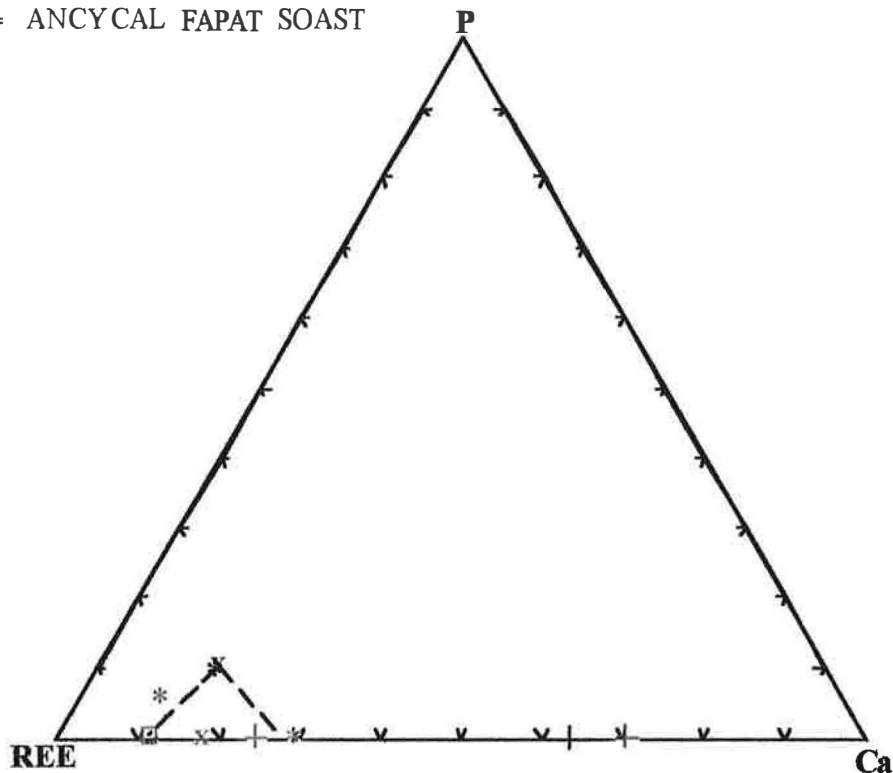
**Figure V-13:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite, célestite et strontianite normalisés à leurs lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.



Dans la **figure V-14**, le point représentatif du lessivat à HAc se situe au niveau de la composition de la calcite I, tandis que celui du lessivat à HCl se trouve à mi-chemin entre l'apatite et l'ancylite. L'éloignement du point représentatif du lessivat à HCl de la ligne joignant la composition de l'ancylite à celle de l'apatite a été induit par le fait que nous avons utilisé une composition moyenne de l'ancylite. En effet la gamme de variation des teneurs en TR dans ce dernier minéral est supérieure au décalage noté pour le point LHCl par rapport à la ligne fictive représentée dans la **figure V-14**. Le lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> traduit une solubilisation d'autres phases minérales, représentées essentiellement par le pyrochlore (dissolution partielle) et des phases silicatées.

$$\text{Attaque} = \square \text{MAS} + \text{HAC} * \text{HCL} \times \text{HF}$$

$$\text{Facies} = \text{ANCYCAL FAPAT SOAST}$$



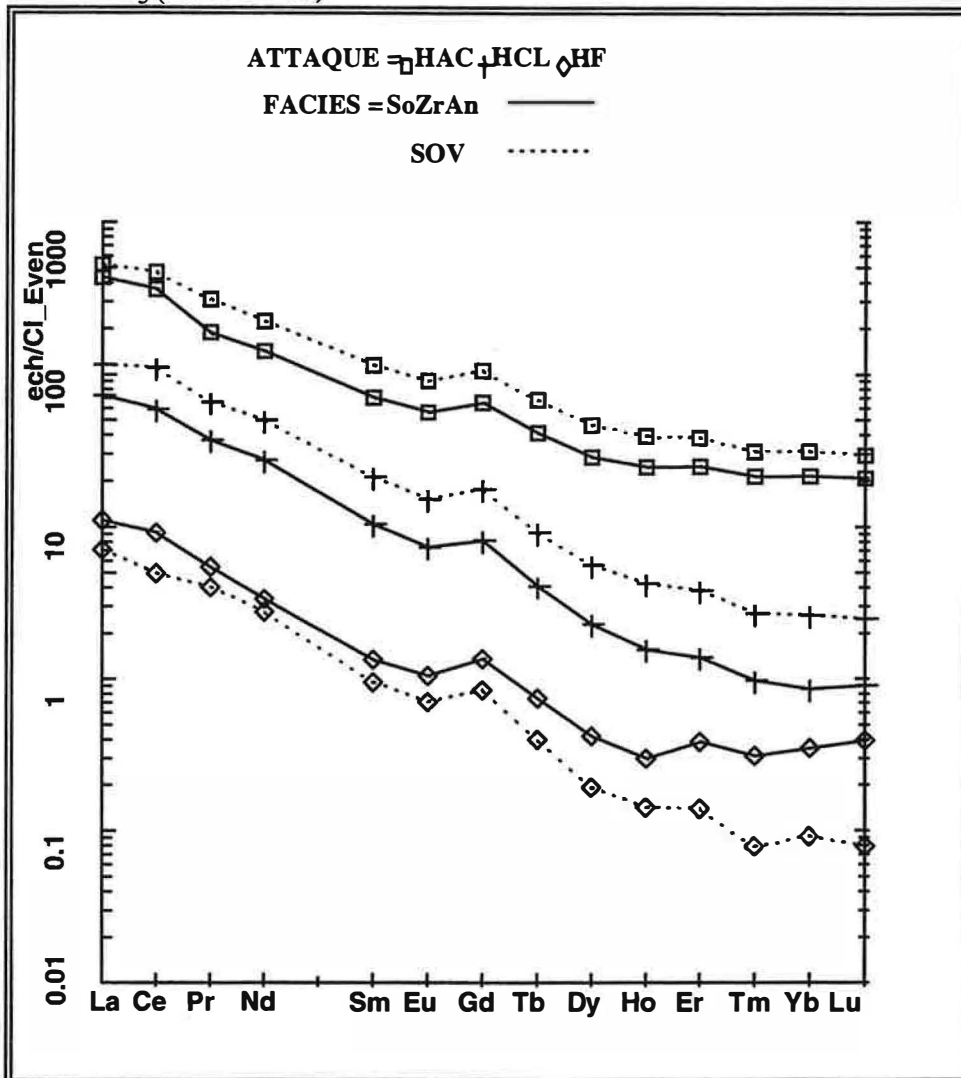
**Figure V-14:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite, strontianite et célestite (SOVAST). Les compositions des lessivats de l'apatite (FAPAT) et de la calcite (CAL) sont également reportées. Le point représentatif de l'ancylite (ANCY) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 25 microanalyse (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

### c- Cas de sövites hydrothermalisées riches en zircon et en pyrochlore:

Si le nombre de minéraux constitutifs des sövites est réduit, leurs proportions relatives peuvent être très variables. Afin d'illustrer l'influence de la composition minéralogique initiale sur le comportement des TR, un échantillon riche en zircon et pyrochlore a été choisi. Cette sövite présente une légère altération hydrothermale. Les microveines sont peu nombreuses et leur remplissage est formé d'ancylite ± barytine.

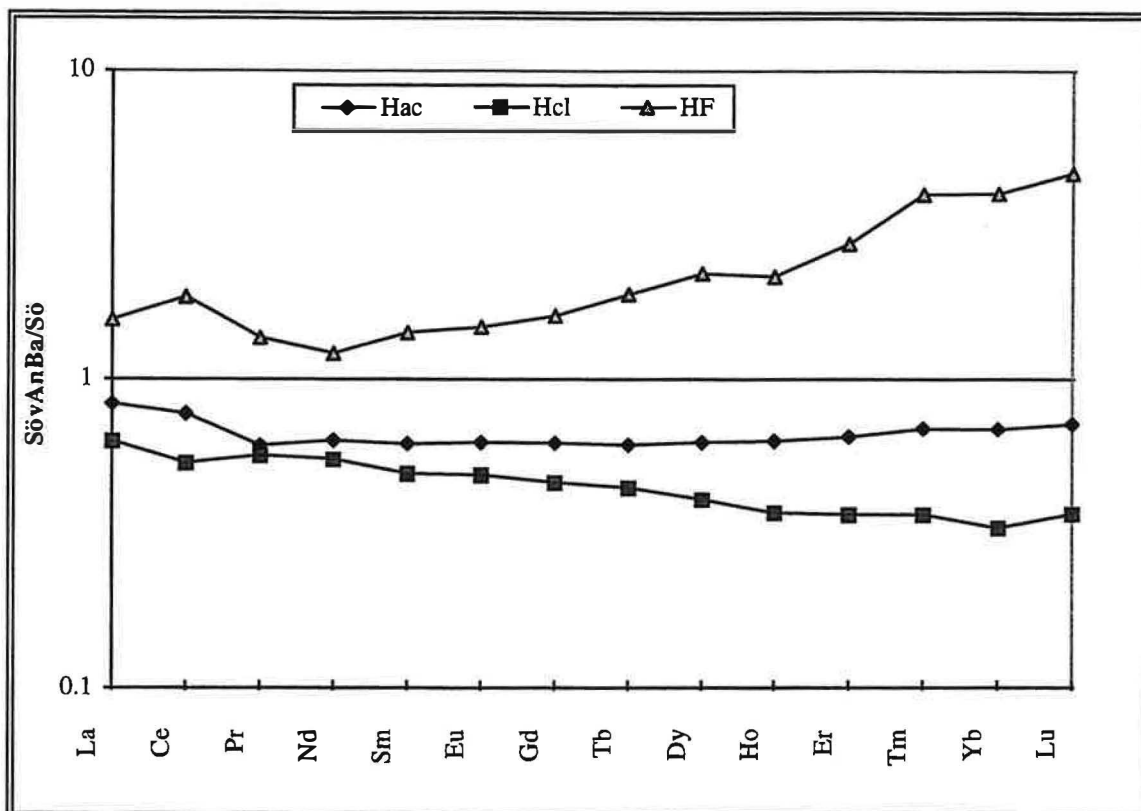
La majeure partie de TR (470 ppm) est présente dans le lessivat à HAc, avec des concentrations respectivement 6 et 41 fois plus importantes que celles des lessivats à HCl et à HF+HNO<sub>3</sub> (**tableau V-4**).

Les trois lessivats présentent de faibles anomalies négatives en Eu qui diminuent du lessivat à HAc jusqu'à celui à HF+HNO<sub>3</sub> (**tableau V-4**). Le rapport La/Yb dans le lessivat à HAc ( $La/Yb_{LHAc} = 30$ ) est proche de celui de la sövite fraîche. Dans le lessivat à HCl, le fractionnement entre TR légères/TR lourdes ( $La/Yb = 125$ ) est plus important que celui de la sövite de référence (**figure V-15**), il devient largement plus faible dans le lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> ( $La/Yb = 46$ ).



**Figure V-15:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). SOV = sövite fraîche, SoZrAn: sövite hydrothermalisée à ancylite riche en zircon.

Les spectres de TR des trois lessivats normalisés à la sövite fraîche sont présentés dans la **figure V-16**. Ces spectres ne montrent pas d'éléments anomaux. On peut noter la forme plate du spectre du lessivat à HAc, traduisant ainsi une différence uniquement quantitative (teneurs en TR 1.4 fois plus faibles) par rapport à la sövite fraîche. Le spectre du lessivat à HCl en plus de la différence quantitative par rapport à la sövite de référence (concentrations en TR 1.8 fois moins importantes), est légèrement enrichi en TR légères par rapport aux TR lourdes (spectre penté). Le spectre du lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> est enrichi en TR, cet enrichissement est plus marqué pour les TR lourdes. Les teneurs en TR de ce lessivat sont 1.6 fois celles de la sövite fraîche.



**Figure V-16:** Spectres de TR des différents lessivats de la sövite hydrothermalisée à ancylite et zircon primaire normalisés à leur lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

## D- Discussion

Cette discussion ne sera consacrée qu'aux variations absolues et relatives de TR dans les lessivats, corrélées aux observations pétro-minéralogiques. Les relations entre la précipitation des minéraux hydrothermaux vecteurs de TR et la redistribution de ces éléments ne seront abordées que dans la discussion consacrée aux conditions physico-chimiques de l'altération hydrothermale.

### a- Cas des sövites à ancylite

Au cours de l'attaque à HAc de la sövite à ancylite la majeure partie des TR est libérée et aucune signature hydrothermale n'est apparente dans le lessivat à HAc. En effet, il existe une similitude entre les caractéristiques minéralogiques et géochimiques du lessivat à HAc de la sövite à ancylite et celui de la sövite fraîche de référence:

- un fort fractionnement TR légères/TR lourdes, avec un rapport La/Yb égal à celui de la calcite,
- la présence d'une anomalie négative en Eu du même ordre de grandeur,

- une minéralogie purement calcitique comme le montre les figures V-10 et V-11. Le spectre du lessivat à HAc de la figure V-10 montre des teneurs en TR légèrement plus basses que la sövite fraîche. Une telle différence résulterait d'un effet combinatoire entre (1) la dissolution partielle de la calcite par le fluide hydrothermal (création de microveines) d'autant plus que la composition minéralogique initiale de la sövite à ancylite était plus calcitique (pas de résidu après attaque à HCl) que la sövite fraîche de référence et (2) des teneurs en TR plus faibles dans la calcite. Une comparaison entre les figures V-11 et V-2 montre que le rapport Ca/TR est légèrement plus élevé dans la calcite des sövites à ancylite que dans la calcite de la sövite fraîche.

Avec l'attaque à HCl, les effets de l'altération hydrothermale deviennent relativement perceptibles. L'apatite et l'ancylite sont les minéraux contrôlant la majeure partie des TR dans le lessivat à HCl, avec une prédominance quantitative de l'apatite (**figure V-11**). L'ancylite est fortement TR légères-sélective (Vlasov, 1966; Keidel, 1971; Kapustin, 1980), ses teneurs en TR analysables (La, Ce, Nd, Sm) sont largement supérieures à la somme des TR dans l'apatite (**tableau V-3**) et a fortiori des TR extractibles (de l'apatite) par HCl. Par conséquent, et malgré les faibles quantités d'ancylite (échantillon légèrement altéré: avec peu de microveines), le spectre de TR normalisé par rapport à la roche fraîche montre un enrichissement en TR légères. La distribution ainsi que l'abondance de TR dans la sövite à ancylite peut être interprétée comme le résultat d'une introduction de TR légères par le fluide hydrothermal (sous forme d'ancylite) et un lessivage de TR lourdes qui serait dû à la stabilité des complexes (probablement carbonatés) formés par ces derniers.

#### **b- Cas des sövites à ancylite, célestite et strontianite**

La sövite représentative étudiée a été le siège d'une altération hydrothermale plus prononcée que celle des sövites à ancylite, comme le montre la densité et la complexité minéralogique des microveines ainsi que la composition des lessivats en particulier le lessivat à HCl. Dans ce lessivat le rapport La/Yb représente la plus haute valeur ( $\text{La/Yb}_{\text{LHCl}} = 205$ ) enregistrée pour les sövites étudiées, tous faciès et tous lessivats confondus. L'ancylite est toujours fortement enrichie en TR légères (Vlasov, 1966; Keidel et al., 1971; Kapustin, 1980), ce qui résulterait d'un facteur structural (NC élevé = 10 des sites occupés par les TR), associé à la composition et au mode de distribution des TR (notamment le degré de stabilité des complexes formés par les TR) dans le fluide parental. Il convient de rappeler que le rapport  $\text{La/Yb}_{\text{LHCl}}$  dans l'apatite est égal à 171. De ce fait, le rapport  $\text{La/Yb}_{\text{LHCl}}$  de la sövite étudiée, dériverait de la dissolution de l'ancylite et de l'apatite dans une proportion Ancylite/apatite > 1 (**figure V-14**).

L'altération hydrothermale, outre la soustraction de matière liée à l'hydrolyse de la calcite, a provoqué un enrichissement en TR légères couplé à un appauvrissement en TR lourdes (**figure V-13**). La chronologie relative d'apparition des minéraux hydrothermaux établie d'après l'étude pétrologique et minéralogique montre que la paragenèse hydrothermale a été essentiellement gouvernée par les teneurs en TR dans le fluide. La précipitation précoce de l'ancylite induit une chute de la quantité des TR dans le fluide résiduel, ce dernier provoque une dissolution partielle de l'ancylite et la précipitation de la célestite suivie de la strontianite.

#### **c- Cas des sövites hydrothermalisées riches en zircon et en pyrochlore**

L'enrichissement en TR et plus particulièrement en TR lourdes dans le lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> peut être attribué à la stabilité des phases primaires concentrant ces éléments. Il s'agit du zircon comme le montrent les observations microscopiques et la composition du lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> qui présente les plus hautes valeurs en Zr (22.53 ppm dans lessivat HF+HNO<sub>3</sub> contre 0.05 dans le lessivat à HAc et 0.5 dans le lessivat à HCl). L'enrichissement en TR légères serait partiellement dû à la lixiviation partielle du pyrochlore.

Les différences quantitatives enregistrées pour les lessivats à HAc et à HCl sont à mettre en relation avec les proportions initiales en calcite et apatite relativement plus faibles que ceux de la sövite de référence. On peut noter que malgré cette hétérogénéité initiale, l'altération hydrothermale reste détectable dans le lessivat à HCl par le léger fractionnement TR légères/TR lourdes dû à la présence de l'ancylite.

Il ressort de l'étude de cet échantillon que la composition minéralogique initiale, ainsi que la stabilité des minéraux porteurs de TR jouent un rôle prépondérant dans le comportement de TR lors de l'altération hydrothermale.

## **2- Répartition des TR dans les béforsites hydrothermalisées et leurs minéraux**

La magnésite-béforsite fraîche est formée essentiellement de magnésite, qui peut constituer jusqu'à 80% de la composition modale. La magnésite se présente sous forme de larges grains millimétriques à centimétriques, contenant parfois des inclusions de dolomite d'une centaine de microns de large. La dolomite est présente également sous forme de gros grains contenant des inclusions de magnésite. Ces relations texturales suggèrent une origine comagmatique. Des grains automorphes de pyrochlore, ainsi que des amphiboles en aiguilles sont également présents en faibles quantités. Les aiguilles d'amphiboles peuvent renfermer des inclusions (d'une dizaine de microns) de zircon et de pyrochlore.

L'échantillon de magnésite-béforsite hydrothermalisée étudié ici, contient (en plus des minéraux de la magnésite-béforsite fraîche) des lentilles d'apatite en aiguilles. Des veines hydrothermales sont développées dans les plages à magnésite et au niveau des lentilles apatitiques. L'échantillon hydrothermalisé contient aussi des quantités non négligeables de zircon.

Les ankérite-béforsites fraîches sont composées principalement d'ankérite, sous forme de grains assez larges (mm). Certains échantillons contiennent également des dolomites ferrières. Les phases minérales accessoires sont représentées par le pyrochlore (riche en fer), l'apatite et le pyroxène.

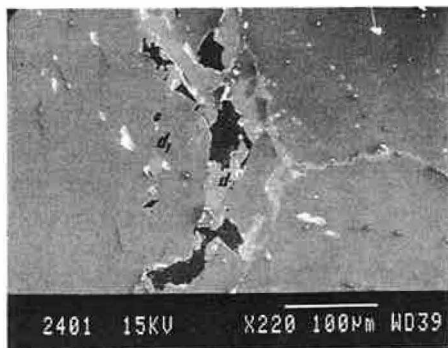
### **A- Minéralogie des veines hydrothermales**

Les échantillons hydrothermalisés de béforsite à magnésite contiennent des microveines d'une largeur qui peut atteindre la centaine de microns. Le remplissage de ces veines est assuré essentiellement par la dolomite (dolomite II), la monazite et un silicate de magnésium, auxquels viennent s'ajouter accessoirement des micrograins de quartz. La dolomite II peut constituer à elle seule, le remplissage des microveines (**figure V-17-A**), mais le plus souvent il n'est que partiel. Les cristaux de quartz, d'une taille ne dépassant pas quelques microns (**figure V-17-B**), sont relativement rares. Certaines veines renferment des reliques d'apatites plus ou moins corrodées (**figure V-17-C**). Les grains de monazites se trouvent le plus souvent dans les microveines développées au sein d'une matrice apatitique. Le silicate de magnésium, qui est vraisemblablement de la forstérite, est généralement développé sous forme de grains bien conservés moulant parfois la morphologie des veines (**figure V-17-D**), toutefois des grains corrodés ont été également observés.

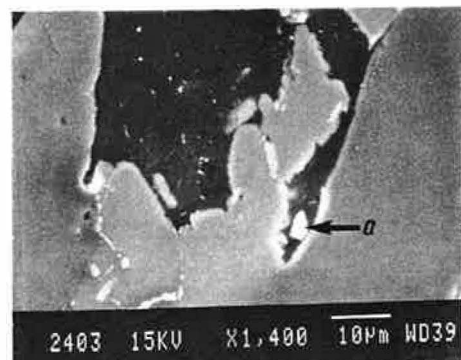
L'examen des échantillons hydrothermalisés d'ankérite-béforsites au MEB révèle la présence de nombreuses microveines et des microcavités, dont les dimensions sont du même ordre de grandeur que celles des béforsites à magnésite. Le remplissage des microveines est dominé par la calcite et/ou de la dolomite calcique. Les cristaux de monazites d'une dizaine de microns apparaissent surtout dans les microcavités développées au sein de plages d'apatites (**figure V-18-A**). Des microsphérules d'un silicate de fer sont accessoirement présentes dans les microveines (**figure V-18-B**).

### **B- Composition chimique de la monazite**

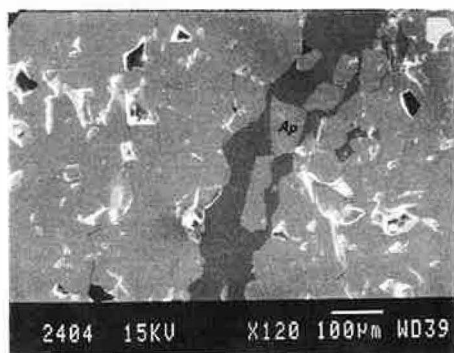
La monazite est un phosphate de TR  $[(REE)PO_4]$  à structure monoclinique. Quand elle est d'origine endogène, la monazite se présente comme un minéral accessoire dans des granites, des carbonatites et dans des roches métamorphiques. Elle peut aussi être d'origine hydrothermale (Gieré, 1996), sous forme de remplissage de veines dans des granites (Watson & Snyman, 1975), des pegmatites (Papunen & Lindsjö, 1972) et dans des carbonatites (Mariano, 1989a; b; Lehmann et al., 1994). C'est un minéral chimiquement et mécaniquement stable dans les conditions supergènes où il subit essentiellement un transport mécanique et peut



**A:** Microveines à remplissage de dolomite II (d2). Image MEB électrons secondaires.



**B:** Cristal de quartz au sein d'une microveine. MEB électrons secondaires.

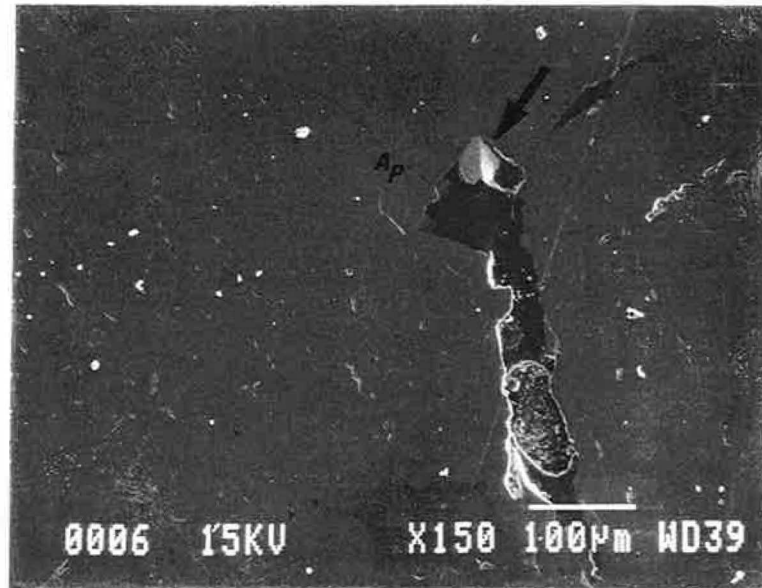


**C:** Reliques d'apatite (Ap) dans une microveine. Image MEB électrons secondaires

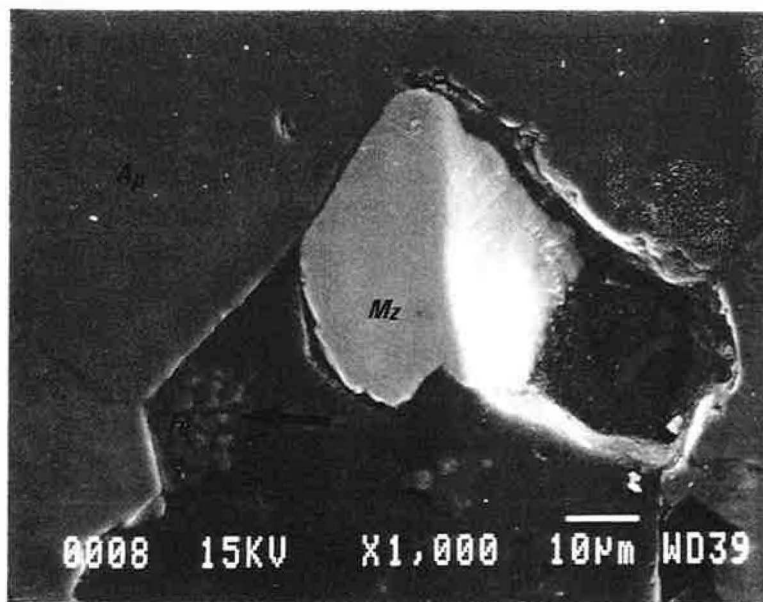


**D:** Microveines à monazite (MZ) et forstérite (FO). Image MEB électrons secondaires

**Figure V-17**



**A:** Cristal de monazite (Mz) dans une microcavité développée au sein de plages d'apatites (Ap). MEB électrons secondaires.



**B:** Détail de la photo précédente. Noter la présence de microsphérules d'un silicate de fer (Fe). MEB électrons secondaires.

**Figure V-18**



ainsi être concentré dans des sites de dépôt du type placer (Overstreet, 1967; Neary & Highley, 1984). La monazite supergène a été décrite dans des latérites développées aux dépens des carbonatites à Araxá et Catalão au Brésil, et au Mt Weld en Australie (Mariano, 1989); elle peut précipiter de manière directe à partir de solutions enrichies en  $(\text{PO}_4)^{3-}$  et  $\text{TR}^{3+}$ , ou indirectement via une phase hydratée :  $\text{REE PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Lottermoser, 1988; 1990; Akers & al., 1993).

Les monazites sont décrites sur la base des analyses ponctuelles obtenues par microsonde (Université de Paris VI). Les minéraux étudiés ont été préalablement repérés dans les microveines par analyses qualitatives grâce au MEB (en mode électrons secondaires) équipé d'un spectromètre à énergie dispersive (EDS). Les grains ainsi choisis ont été systématiquement photographiés par MEB en mode électrons rétrodiffusés, afin de cerner leurs structures internes et de guider les analyses à la microsonde. Les résultats obtenus sont consignés dans le **tableau V-5**.

Les monazites analysées sont pauvres en Ca et Th, dont les valeurs moyennes sont respectivement de 0,39 et 0,28 % en poids d'oxyde, les teneurs en uranium étant inférieures à la limite de détection de la microsonde. Les substitutions entre TR et Ca et Th sont ainsi très limitées. Les grains étudiés ne montraient pas de zonation particulière en imagerie par électrons rétrodiffusés. En effet, aucune variation chimique significative n'a été enregistrée lors des traversées réalisées par microsonde.

Dans le site B des monazites ( $\text{ABX}_4$ ), seul l'atome Si peut se substituer au P (Deer et al., 1962; Clark, 1984). Dans les grains analysés, les teneurs de Si sont inférieures à la limite de détection de la microsonde. Les formules structurales ont donc été calculées sur une base cationique (P dans le site tétraédrique = 1) et non sur une base de 4 oxygènes, afin d'obtenir des résultats plus corrects en tenant compte de la présence du fluor dans le site X (**tableau V-5**). Les résultats analytiques montrent qu'il s'agit d'une monazite dont le site A est occupé à 99% par les TR. La formule structurale moyenne est proche du terme extrême  $\text{REEPO}_4$ .

Par ailleurs, un essai de datation des monazites hydrothermales par microsonde, a été effectué (à Clermond Ferrand) selon la méthode préconisée par Montel et al., (1994). Cette méthode basée sur l'analyse précise du U, du Th et du Pb, permet la datation de microdomaines avec une marge d'erreur très réduite. Une telle méthode trouve nécessairement sa limite dès que les teneurs d'un ou plusieurs éléments utilisés sont inférieures à la limite de détection de la microsonde, ce qui était le cas de U et du Pb dans les monazites étudiées. Selon les conditions analytiques utilisées, les seuils de détection étaient de 230 ppm pour Th et Pb et 180 ppm pour U.

| N°analyse  | 11*   | 13*   | 16*   | 23*   | 3*    | Moyenne | $\sigma$ |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                                | 28.98 | 29    | 28.35 | 28.32 | 28.95 | 28.49   | 0.36     |
| CaO  | 0.27  | 0.12  | 0.51  | 0.5   | 0.13  | 0.39    | 0.19     |
| FeO  | 0.01  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.01    | 0.02     |
| SrO  | 0.01  | 0     | 0.03  | 0.05  | 0.02  | 0.02    | 0.02     |
| BaO  | 0     | 0.1   | 0     | 0.05  | 0.06  | 0.04    | 0.04     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                | 0.01  | 0.02  | 0.02  | 0.01  | 0.01  | 0.02    | 0.01     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | 21.84 | 19.54 | 20.9  | 21.51 | 22.81 | 20.69   | 1.22     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | 32.44 | 33.55 | 32.65 | 32.36 | 31.88 | 32.70   | 0.73     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | 9.05  | 10.6  | 9.29  | 9.04  | 8.43  | 9.38    | 0.76     |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                               | 0.46  | 0.64  | 0.63  | 0.52  | 0.46  | 0.54    | 0.12     |
| ThO <sub>2</sub>   | 0.34  | 0.05  | 0.21  | 0.35  | 0.61  | 0.28    | 0.23     |
| UO <sub>2</sub>  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.00    | 0.00     |
| F  | 0.51  | 0.52  | 0.45  | 0.51  | 0.47  | 0.49    | 0.03     |
| Somme  | 93.92 | 94.14 | 93.04 | 93.22 | 93.83 | 93.04   | 0.56     |
| O=F  | 0.21  | 0.22  | 0.19  | 0.21  | 0.2   | 0.21    | 0.01     |
| Total  | 93.71 | 93.92 | 92.85 | 93.01 | 93.63 | 92.83   | 0.56     |
| $\Sigma$ REE   | 63.8  | 64.35 | 63.49 | 63.44 | 63.59 | 63.32   | 0.43     |
| Formule structurale calculée sur une base cationique (P = 1) |       |       |       |       |       |         |          |
| P <sup>5+</sup>  | 1     | 1     | 1     | 1     | 1     |         |          |
| Ca <sup>2+</sup>   | 0.012 | 0.005 | 0.023 | 0.022 | 0.006 | 0.017   | 0.009    |
| Fe <sup>2+</sup>   | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.000   | 0.001    |
| Sr <sup>2+</sup>   | 0     | 0     | 0.001 | 0.001 | 0     | 0.000   | 0.000    |
| Ba <sup>2+</sup>   | 0     | 0.002 | 0     | 0.001 | 0.001 | 0.001   | 0.001    |
| Y <sup>3+</sup>  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.000   | 0.000    |
| La <sup>3+</sup>   | 0.328 | 0.294 | 0.321 | 0.331 | 0.343 | 0.317   | 0.019    |
| Ce <sup>3+</sup>   | 0.484 | 0.5   | 0.498 | 0.494 | 0.476 | 0.496   | 0.010    |
| Nd <sup>3+</sup>   | 0.132 | 0.154 | 0.138 | 0.135 | 0.123 | 0.139   | 0.011    |
| Sm <sup>3+</sup>   | 0.006 | 0.009 | 0.009 | 0.007 | 0.006 | 0.008   | 0.002    |
| Th <sup>4+</sup>   | 0.003 | 0     | 0.002 | 0.003 | 0.006 | 0.003   | 0.002    |
| U <sup>4+</sup>  | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 0.000   | 0.000    |
| F <sup>-</sup>   | 0.066 | 0.067 | 0.059 | 0.067 | 0.061 | 0.065   | 0.004    |

**Tableau V-5:** Analyses représentatives de la monazite avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 40 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: P = 1.

Les monazites de béforsites hydrothermalisées sont riches en TR légères (moyenne de 63.3% en poids d'oxydes), avec par ordre d'abondance Ce, La, Nd et Sm. Les teneurs en Y sont faibles, mais systématiquement supérieures à la limite de détection de la microsonde. Les monazites décrites dans cette étude sont des monazites cériques: monazite-(Ce), l'indice (Ce) désigne l'espèce minérale (Levinson, 1966; Nickel & Mandarino, 1987; Bayliss & Levinson, 1988) qui correspond à l'élément présentant le plus fort pourcentage atomique dans le site occupé par les TR.

La **figure V-19** montre les spectres de TR (normalisés par rapport aux chondrites) des monazites. Le fractionnement TR légères/TR lourdes est important. La valeur moyenne du rapport La/Y dans les monazites étudiées est de l'ordre de 1611.

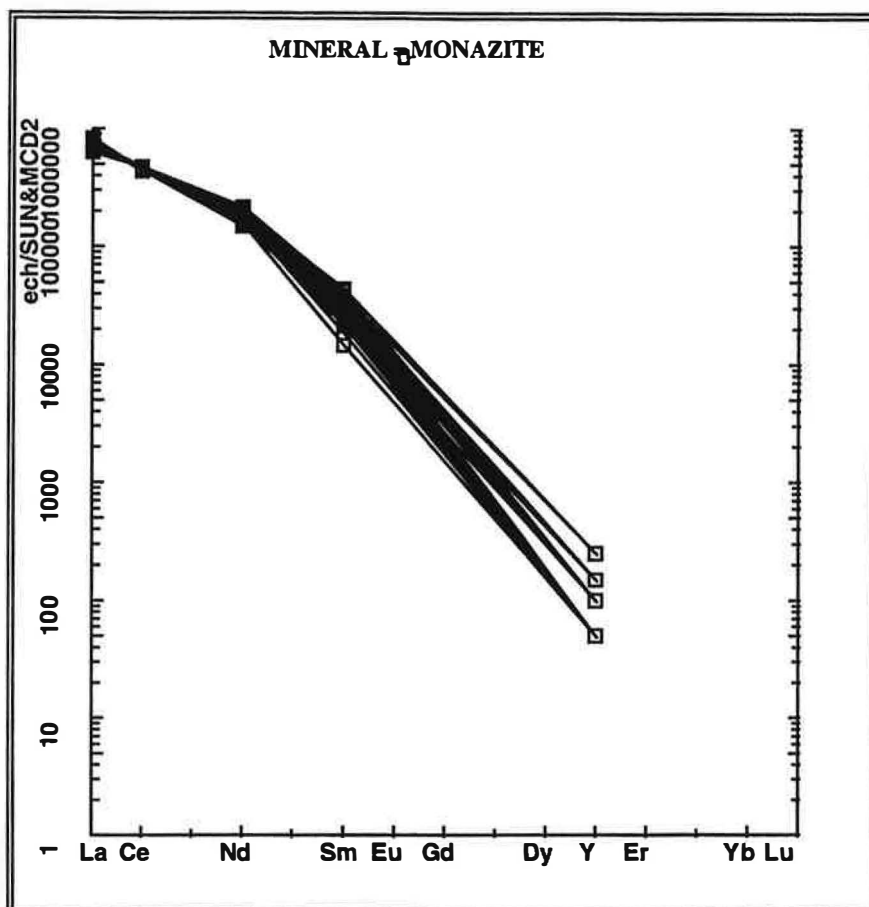


Figure V-19: Spectres de TR normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) de la monazite.

### C- Résultats des attaques acides séquentielles

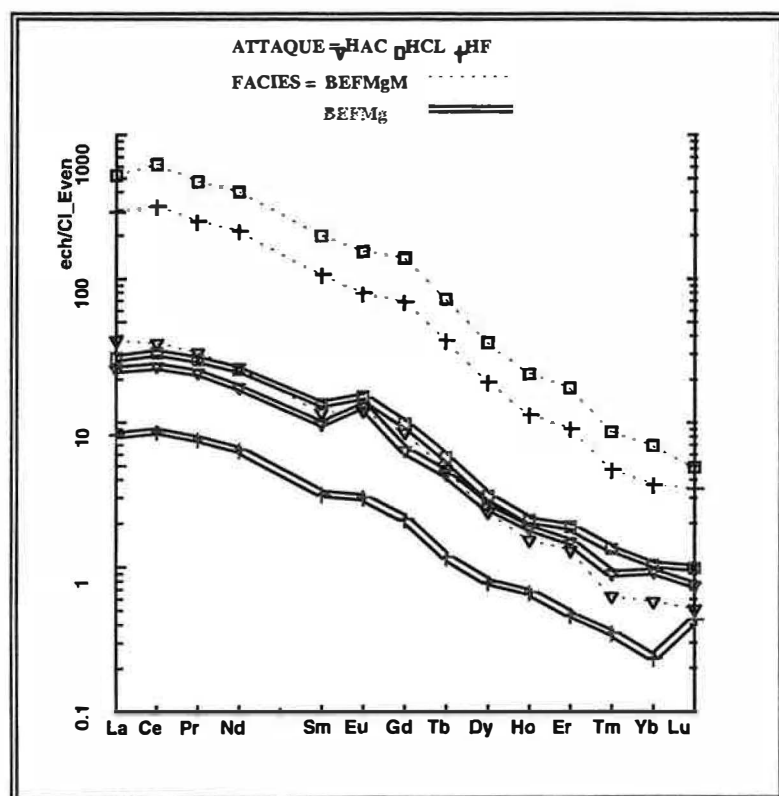
#### a- Cas des magnésite-béforsites hydrothermalisées

Dans la magnésite-béforsite hydrothermalisée, les TR extractibles par les trois étapes acides (1340 ppm) sont 14 fois plus importantes que celles de la magnésite-béforsite fraîche de référence. L'ordre d'abondance des TR est: TR dans le résidu silicaté après attaque HF+HNO<sub>3</sub> > TR dans le lessivat à HCl > TR dans le lessivat à HAc (**tableau V-6**).

La **figure V-20** montre les spectres de TR des lessivats normalisés par rapport aux chondrites. Ils présentent tous un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes. Dans les lessivats à HCl et dans les résidus à HF+HNO<sub>3</sub>, les valeurs en TR légères sont respectivement 500 et 300 fois supérieures à celles des chondrites, mais les TR lourdes ne sont enrichies que d'un facteur compris entre 3 et 5. Les TR légères du lessivat à HAc sont 13 fois supérieures aux chondrites, tandis que les TR lourdes sont appauvries d'un facteur de l'ordre de 0,6. Le rapport La/Yb est égal à 114 dans les lessivats à HCl, à 117 dans les résidus à HF+HNO<sub>3</sub>, et à 95 dans les lessivats à HAc.

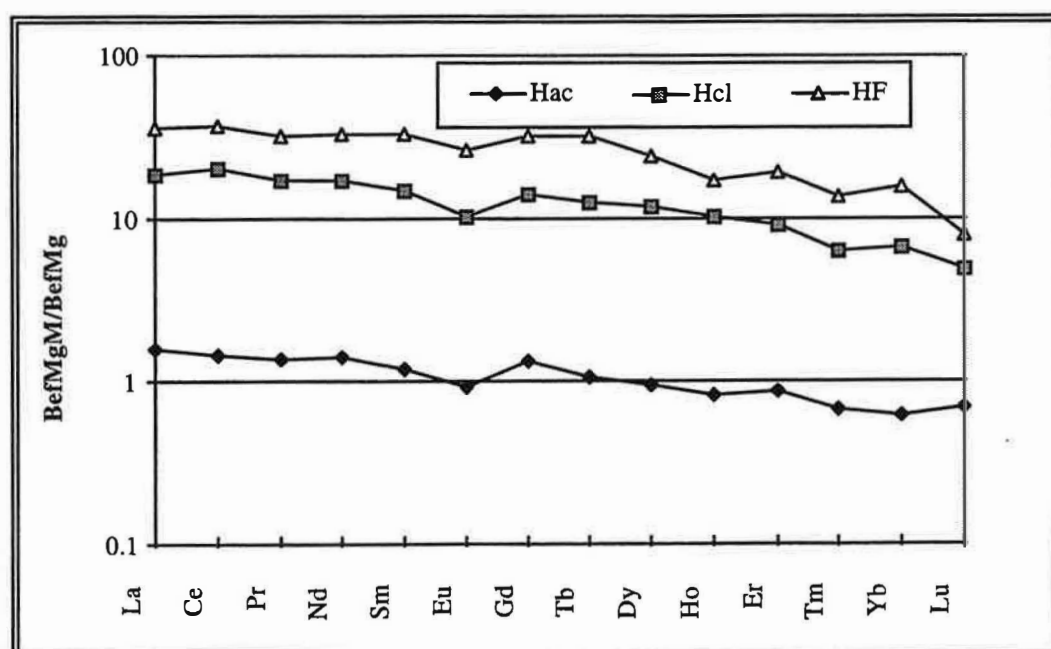
| Faciès<br>Attaque     | BefA<br>HAc | BefA<br>HCl | BefA<br>HF | BefAM<br>HAc | BefAM<br>HCl | BefAM<br>HF | BefMg<br>HAc | BefMg<br>HCl | BefMg<br>HF | BefMgM<br>HAc | BefMgM<br>HCl | BefMgM<br>HF |
|-----------------------|-------------|-------------|------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|---------------|---------------|--------------|
| La                    | 16.06       | 42.51       | 15.52      | 19.19        | 216.52       | 23.31       | 5.70         | 6.84         | 2.00        | 9.10          | 128.92        | 70.86        |
| Ce                    | 37.49       | 133.27      | 23.63      | 36.84        | 470.11       | 62.59       | 15.69        | 19.42        | 5.54        | 22.72         | 393.46        | 202.06       |
| Pr                    | 4.52        | 14.43       | 1.25       | 4.52         | 52.94        | 5.67        | 2.15         | 2.66         | 0.74        | 2.95          | 45.63         | 24.01        |
| Nd                    | 16.36       | 60.62       | 3.58       | 15.12        | 207.09       | 19.09       | 8.31         | 11.08        | 3.08        | 11.53         | 192.60        | 101.52       |
| Sm                    | 2.46        | 9.81        | 0.27       | 2.23         | 32.11        | 2.22        | 1.51         | 2.07         | 0.50        | 1.80          | 30.67         | 16.25        |
| Eu                    | 0.72        | 2.46        | 0.09       | 0.65         | 8.81         | 0.63        | 0.60         | 0.88         | 0.18        | 0.70          | 8.97          | 4.57         |
| Gd                    | 2.58        | 9.13        | 0.40       | 2.29         | 30.80        | 2.70        | 1.31         | 2.00         | 0.44        | 1.74          | 28.44         | 14.15        |
| Tb                    | 0.28        | 0.91        | 0.02       | 0.27         | 3.29         | 0.22        | 0.16         | 0.21         | 0.04        | 0.18          | 2.69          | 1.39         |
| Dy                    | 1.16        | 3.35        | 0.03       | 1.17         | 12.91        | 0.81        | 0.65         | 0.78         | 0.20        | 0.61          | 9.20          | 4.85         |
| Ho                    | 0.20        | 0.49        | 0.00       | 0.20         | 2.08         | 0.12        | 0.11         | 0.12         | 0.04        | 0.09          | 1.23          | 0.64         |
| Er                    | 0.49        | 1.22        | 0.02       | 0.63         | 5.34         | 0.35        | 0.25         | 0.31         | 0.08        | 0.22          | 2.87          | 1.49         |
| Tm                    | 0.06        | 0.13        | 0.00       | 0.08         | 0.55         | 0.04        | 0.02         | 0.03         | 0.01        | 0.02          | 0.22          | 0.12         |
| Yb                    | 0.46        | 0.69        | 0.01       | 0.58         | 3.31         | 0.25        | 0.15         | 0.17         | 0.04        | 0.10          | 1.13          | 0.61         |
| Lu                    | 0.07        | 0.09        | 0.00       | 0.08         | 0.39         | 0.04        | 0.02         | 0.02         | 0.01        | 0.01          | 0.12          | 0.09         |
| ΣREE                  | 82.92       | 279.11      | 44.84      | 83.85        | 1046.25      | 118.04      | 36.63        | 46.62        | 12.89       | 51.76         | 846.15        | 442.60       |
| La/Yb                 | 34.59       | 61.46       | 2747.89    | 32.93        | 65.33        | 94.90       | 37.15        | 40.10        | 51.66       | 95.29         | 113.81        | 116.75       |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 23.80       | 42.28       | 1890.32    | 22.65        | 44.94        | 65.28       | 25.55        | 27.58        | 35.54       | 65.55         | 78.29         | 80.31        |
| Ce*                   | 1.09        | 1.31        | 1.16       | 0.98         | 1.03         | 1.35        | 1.14         | 1.13         | 1.13        | 1.08          | 1.25          | 1.19         |
| Eu*                   | 0.83        | 0.75        | 0.79       | 0.83         | 0.81         | 0.75        | 1.23         | 1.25         | 1.09        | 1.14          | 0.88          | 0.87         |

**Tableau V-6:** Concentrations en TR libérées lors des attaques acides séquentielles à l'acide acétique (HAc), l'acide chlorhydrique (HCl) et à l'acide fluorhydrique (HF), de la béforsite fraîche à ankérite (BefA), de la béforsite à ankérite hydrothermalisée à monazite (BefAM), de la béforsite fraîche à magnésite (BefMg) et de la béforsite à magnésite hydrothermalisée à monazite (BefMgM).



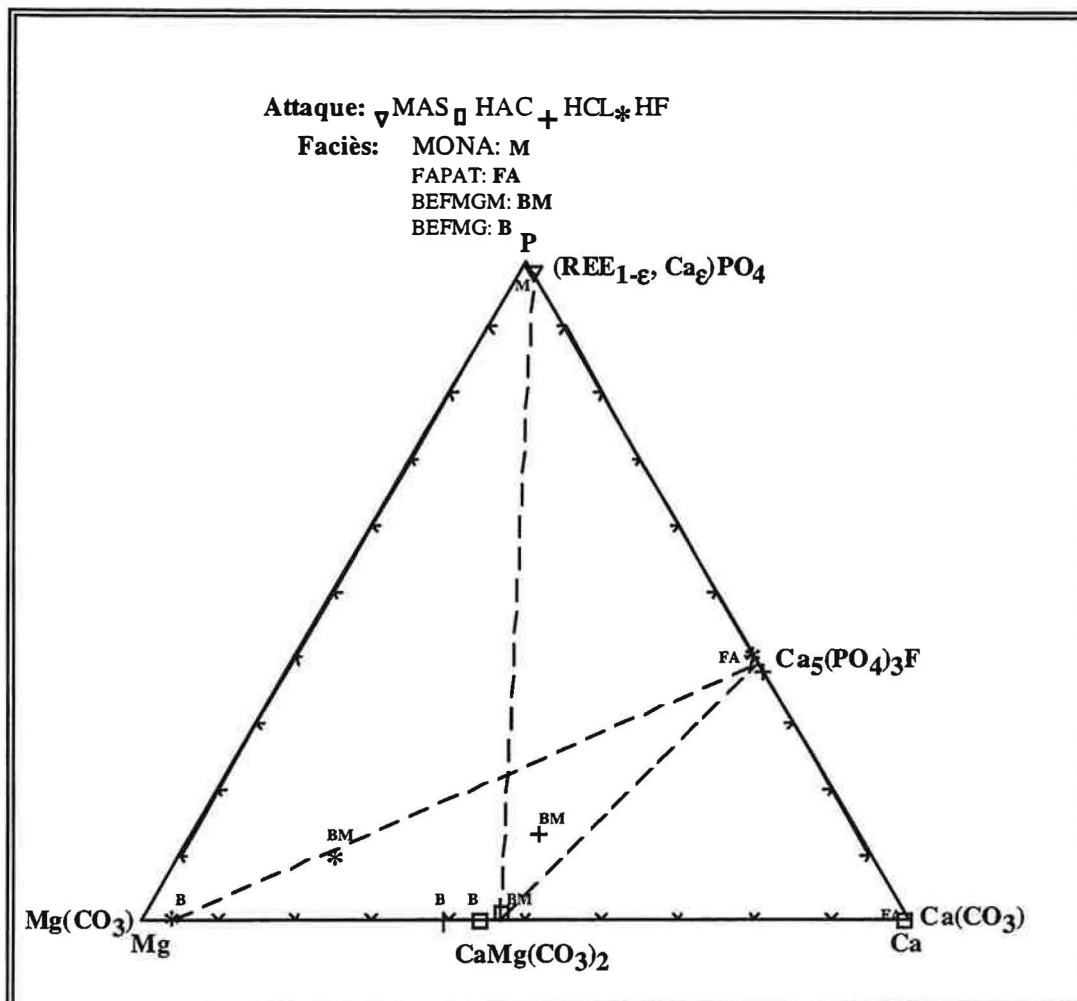
**Figure V-20:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen & al., 1978). BEFMg = magnésite-béforsite fraîche, BEFMgM: magnésite-béforsite hydrothermalisée à monazite.

Les spectres des trois lessivats normalisés par rapport à leurs équivalents de la magnésite-béforsite de référence sont présentés dans la **figure V-21**. On peut noter que le lessivat à HAc montre un enrichissement en TR légères et un appauvrissement en TR lourdes par rapport à la roche fraîche. On constate une rotation dextre de ce spectre autour d'un axe matérialisé par Tb. Le rapport  $(La/Yb)_{BefMg}$  normalisé par rapport à la magnésite-béforsite de référence ( $(La/Yb)_{BefMg}$ ) est égal à 2,6. Les lessivats à HF+HNO<sub>3</sub> et à HCl présentent, quant à eux, un enrichissement en TR par rapport à la roche non altérée, avec un fractionnement entre TR légères et TR lourdes. Dans le résidu silicaté à HF+HNO<sub>3</sub>, les teneurs en TR légères sont environ 40 fois plus importantes par rapport à la magnésite-béforsite fraîche, tandis que le facteur d'enrichissement de TR lourdes est voisin de 15. L'allure du spectre du lessivat à HCl est très proche de celui de du résidu à HF+HNO<sub>3</sub>, avec toutefois un fractionnement TR légères/TR lourdes légèrement plus important. Le rapport  $(La/Yb)_{BefMg}$  est égal à 3 dans le lessivat à HCl, alors qu'il est voisin de 2 dans le résidu à HF+HNO<sub>3</sub>.



**Figure V-21:** Spectres de TR des différents lessivats de la magnésite-béforsite hydrothermalisée à monazite normalisés à leurs lessivats équivalents dans la magnésite-béforsite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, et HF = résidu obtenu après attaque à HF+HNO<sub>3</sub>.

La détermination de la nature des phases minérales dissoutes lors des attaques acides séquentielles est donnée par le diagramme triangulaire P-Mg-Ca (en proportions atomiques). Dans ce diagramme (**figure V-22**), en plus des lessivats de la magnésite-béforsite fraîche et hydrothermalisée, nous avons reporté ceux de l'apatite ainsi que la composition moyenne de la monazite.



**Figure V-22:** Diagramme triangulaire P-Mg-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de la magnésite-béforsite fraîche (BEFMg) et hydrothermalisée à monazite (BEFMgM). Les compositions des lessivats de l'apatite fraîche (FAPAT) sont également reportées. Le point représentatif de la monazite (MONA) correspond à la composition moyenne obtenue à partir de 40 microanalyses (MAS= moyenne d'analyses obtenues par microsonde).

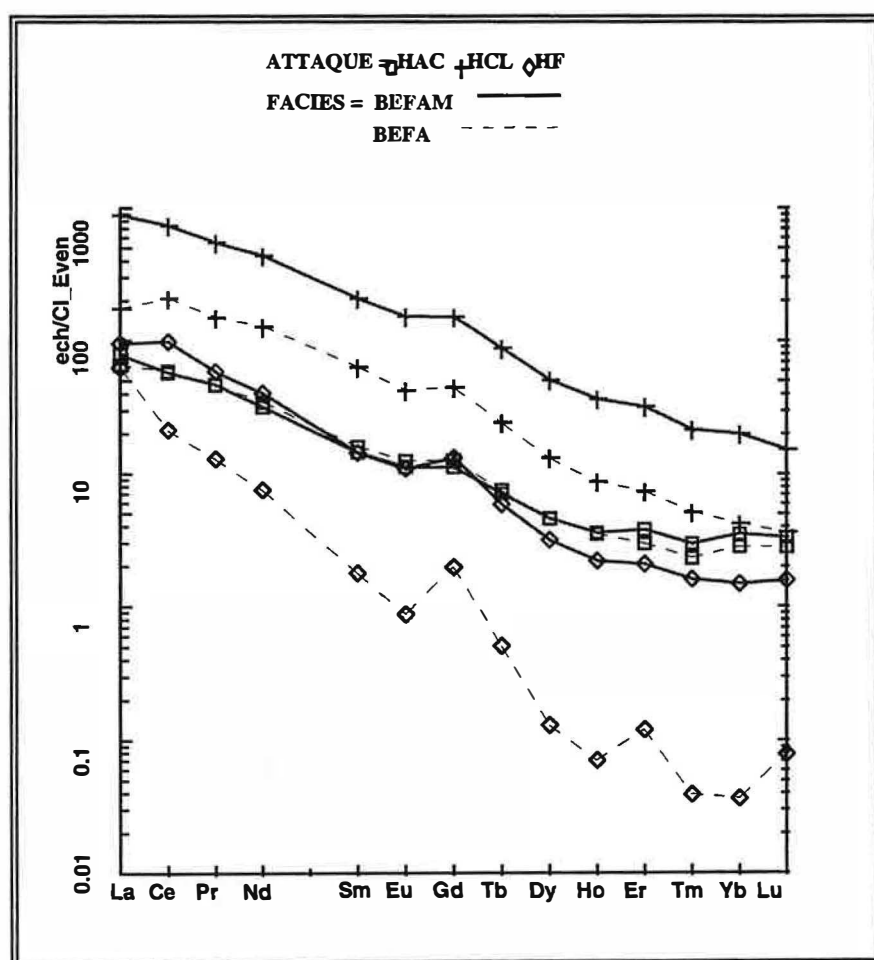
Dans le cas de la magnésite-béforsite fraîche, la dolomite (dolomite primaire ou dolomite I) est partiellement dissoute lors de l'attaque à HAC. On peut remarquer que cette dolomite est légèrement plus magnésienne que la composition théorique (avec un rapport atomique  $\text{Mg}/\text{Ca} = 1$ ) reportée dans le diagramme. Le lessivat à HCL, relativement plus enrichi en Mg, correspondrait à la continuité de la dissolution de la dolomite avec un début d'attaque de la magnésite. Cette dernière n'est véritablement dissoute qu'avec  $\text{HF}+\text{HNO}_3$ . On peut remarquer également que la composition de cette magnésite  $[(\text{Mg}_{1-\epsilon}, \text{Ca}_\epsilon)(\text{CO}_3)]$  s'éloigne faiblement du terme extrême  $\text{Mg}(\text{CO}_3)$ .

Dans la magnésite-béforsite altérée, les veines hydrothermales sont essentiellement remplies par une dolomite secondaire ou dolomite II. Cette dolomite II, comme le montre la **figure V-22** est partiellement dissoute lors de l'attaque à HAC. Elle est moins magnésienne que la dolomite I (dans la magnésite-béforsite fraîche) et 1,4 fois plus riche en TR (**tableau V-6**). La position du point représentatif du lessivat à HCL dans le diagramme (P-Mg-Ca) correspond à un lessivage de l'apatite et de la dolomite ( $\pm$  magnésite) avec une légère contribution de la monazite. Le résidu à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  représente une lixiviation de la magnésite et de l'apatite, où la proportion de la magnésite est largement dominante. Le pyrochlore est également partiellement dissout à ce stade.

### b- Cas des ankérite-béforsites hydrothermalisées

Les teneurs en TR dans les trois lessivats d'ankérite-béforsite fraîche (BEFA) et hydrothermalisée à monazite (BEFAM), sont données en ppm dans le **tableau V-6**. La somme des TR extractibles dans l'échantillon altéré est 3 fois supérieure à celle de l'échantillon frais de référence. Dans BEFAM l'ordre d'abondance des TR dans les lessivats est: lessivat à HCl > lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> > lessivat à HAc, tandis que dans BEFA, il est: lessivat à HCl > lessivat à HAc > lessivat à HF+HNO<sub>3</sub>.

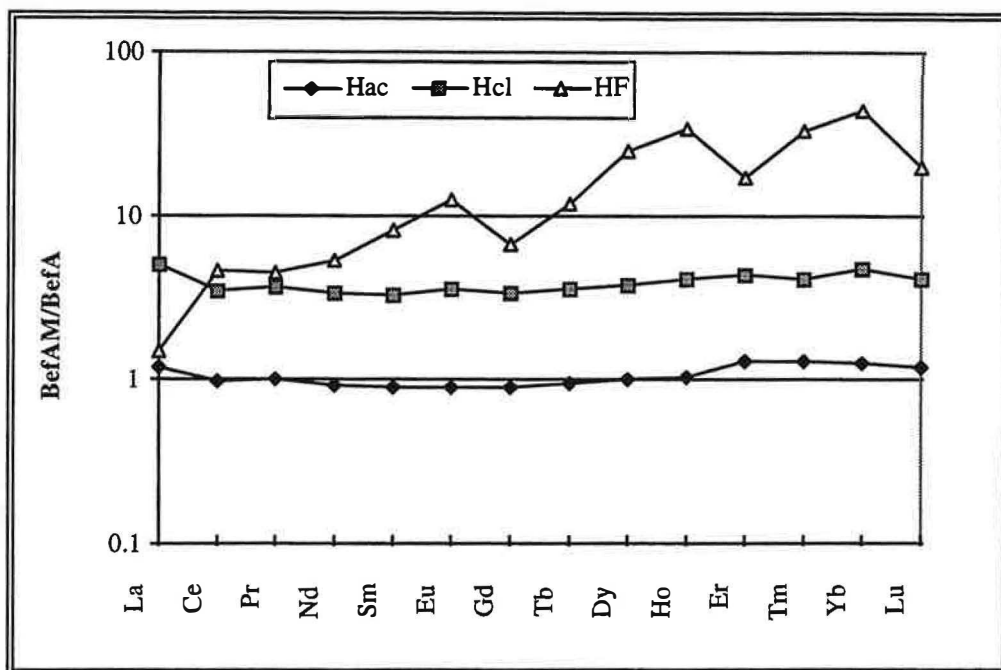
Après normalisation des lessivats par rapport aux chondrites, on constate que les profiles de concentrations des TR dans les lessivats à HCl et à HAc de la BEFAM sont similaires à leurs équivalents dans BEFA (**figure V-23**). Au niveau quantitatif, le lessivat à HCl de la BEFAM indique un enrichissement de l'ordre de 4 fois par rapport aux teneurs dans le lessivat à HCl de la BEFA, tandis que les teneurs dans les deux lessivats à HAc sont quasiment identiques. En revanche, les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> montrent des différences significatives, aussi bien morphologique que quantitative. En effet, le rapport (La/Yb)<sub>HF+HNO<sub>3</sub></sub> de la BEFAM est égal à 95, alors qu'il est de 2748 dans BEFA. Les concentrations en TR dans le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> de la BEFAM sont trois fois supérieures à celles du lessivat à HF+HNO<sub>3</sub> de la BEFA.



**Figure V-23:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). BEFA = ankérite-béforsite fraîche, BEFAM: ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite.

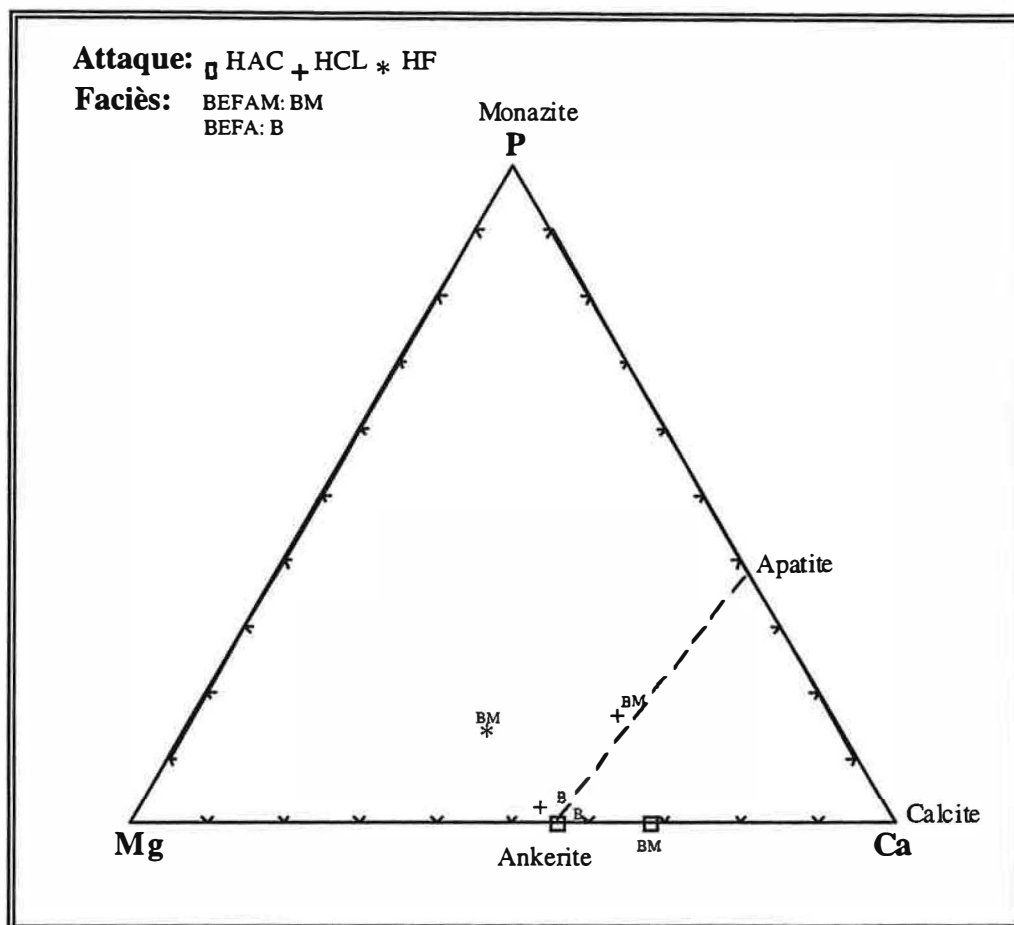


Les enrichissements en TR de l'échantillon hydrothermalisé par rapport à l'échantillon frais de référence sont représentés dans la **figure V-24**. La forme plate du lessivat à HCl traduit un enrichissement essentiellement quantitatif. Par contre la forme du spectre du résidu à HF+HNO<sub>3</sub> indique un enrichissement en TR lourdes plus important que celui en TR légères. Le lessivat à HAC ne montre aucun enrichissement significatif.



**Figure V-24:** Spectres de TR des différents lessivats de ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite normalisés à leurs lessivats équivalents dans l'ankérite-béforsite fraîche de référence. Symboles: HAC = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique.

La **figure V-25** caractérise les principaux minéraux dissouts lors des différentes étapes d'attaque acide. Le point représentatif du lessivat à HAC de l'ankérite-béforsite fraîche correspond à la dissolution partielle de l'ankérite. L'attaque à HCl continue la dissolution de l'ankérite ainsi qu'une faible quantité d'apatite. Des analyses représentatives de l'ankérite sont données dans le **tableau V-7**. La composition chimique du lessivat à HAC de l'ankérite-béforsite hydrothermalisée se situe entre celle de l'ankérite et de la calcite (**figure V-25**). Cette position reflète la dissolution de l'ankérite primaire et de la calcite hydrothermale  $\pm$  Ca-dolomite (**tableau V-7**) remplissant les veines. Notons que la proportion d'ankérite est supérieure à celle de la calcite, ce qui s'accorde avec les observations pétro-minéralogiques. Le lessivat à HCl représente la continuité de la dissolution de l'ankérite, avec un début d'attaque de l'apatite, la contribution de la monazite restant très réduite. La composition chimique du résidu à HF+HNO<sub>3</sub> plus riche en Zr et Nb que les lessivats à HAC et à HCl, porte la signature minéralogique du zircon et du pyrochlore.



**Figure V-25:** Diagramme triangulaire P-Mg-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de l'ankérite-béforsite fraîche (BEFA) et hydrothermalisée à monazite (BEFAM).

[illegible]

**Tableau V-7:** Analyses obtenues par microsonde de l'ankérite primaire (Ank p), de la calcite hydrothermale (Cal hy) et de la ca-dolomite hydrothermale (ca-Dol hy). BEFA = ankérite-béforsite fraîche, BEFAM = ankérite-béforsite hydrothermalisée à monazite. CO2\* = CO2 calculé.

## D- Discussion

### a- Cas des magnésite-béforsites hydrothermalisées

Les données géochimiques sur les magnésite-béforsites fraîches et hydrothermalisées, révèlent certaines caractéristiques du fluide hydrothermal, particulièrement sa richesse en TR et sa faible activité en Mg. En effet, la distribution observée des TR dans les trois lessivats implique un apport non négligeable de ces éléments. Notons que l'apport en TR légères est plus important que celui des TR lourdes.

La magnésite-béforsite altérée contient des veines renfermant des quantités non négligeables de dolomite II. Le mode de développement de ces dolomites (**figure V-17**) indique leur postérité. Leur composition chimique (moins riche en Mg et plus riche en TR), marquée essentiellement dans le lessivat à HAc (**figure V-22**), ainsi que la répartition des TR (**figure V-21**), implique une origine hydrothermale.

La monazite-(Ce) est spatialement liée à l'apatite. Un tel mode de développement résulte d'une interaction entre l'apatite et le fluide hydrothermal pauvre en P mais riche en TR. Soulignons que la précipitation de la monazite-(Ce), exclut la présence de carbonates de TR. La grande affinité des TR pour le phosphore a déjà été notée par plusieurs auteurs (Recht & Ghassemi, 1970; Brookins, 1989). Dans les lessivats de l'apatite séparée, le maximum de phosphore est libéré lors de l'attaque à HF+HNO<sub>3</sub>. Le fait que dans la magnésite-béforsite altérée, la majeure partie du phosphore est libérée par HCl et non par HF+HNO<sub>3</sub>, indique une dissolution concomitante de l'apatite et de la monazite, comme le montre la **figure V-22**. Outre l'identification des porteurs de TR, cette étude a montré que les principaux éléments majeurs et traces mobilisés lors de ce processus d'altération étaient: TR, Y, Mg, Ca et P.

### b- Cas des ankérite-béforsites hydrothermalisées

En dehors des changements minéralogiques provoqués par l'activité hydrothermale, les deux échantillons d'ankérite-béforsites étudiés (frais et hydrothermalisé) montrent des différences minéralogiques. Ces différences sont quantitatives : l'échantillon hydrothermalisé (BEFAM) est originellement plus riche en pyrochlore et apatite. Elles sont aussi qualitatives: (BEFAM) est riche en zircon et la composition chimique de son ankérite est différente (**tableau V-7**: ankérite enrichie en Sr, Fe, Mn et appauvrie en Mg) de celle de l'échantillon frais. Ces différences sont mises en évidence dans les lessivats. Les spectres similaires de concentrations de TR dans les lessivats à HAc et à HCl des deux échantillons (**figure V-23**), ainsi que leur forme plate dans la **figure V-24**, reflètent des écarts essentiellement quantitatifs. Par contre, la présence du zircon, porteur de TR lourdes, est bien marquée dans le lessivat à HF+HNO<sub>3</sub>.

Le fluide hydrothermal à faible  $a_{Mg}$ ,  $a_P$  et à forte  $a_{REE}$ , a engendré l'altération du pyrochlore, de l'apatite et la précipitation de la monazite, ainsi que la dissolution de l'ankérite provoquant la création de veines. Ces dernières ont été partiellement colmatées par de la calcite et de la Ca-dolomite (**tableau V-7**). La paragenèse hydrothermale carbonatée est bien caractérisée dans les lessivats à HAc et à HCl (**figure V-25**), par contre la signature géochimique de la monazite est imperceptible du fait de sa faible quantité.

## 3- Répartition des TR dans les minéraux des nodules hydrothermalisés

Les microveines hydrothermales étudiées ont été trouvées dans différents types de roches, comprenant aussi bien les carbonatites (sövites et béforsites) que les nodules. Ces dernières représentent des inclusions (centimétriques à métriques) de roches silicatées dans les sövites. Les minéraux de TR de remplissages de microveines varient en fonction du type des roches. L'objectif de cette partie sera limité à une description pétro-minéralogique des microveines dans les nodules, afin de montrer l'influence lithologique sur les paragenèses hydrothermales.

## A- Mode de développement de la parisite et de la synchysite

L'altération hydrothermale dans les nodules se caractérise par le développement de microveines de dissolution. Ces microveines, dont la taille peut atteindre quelques centaines de microns, sont partiellement voire totalement remplies par un assemblage de parisite et de synchysite, auxquelles vient s'ajouter accessoirement de la barytine. Les fluorocarbonates de TR sont intimement imbriqués et pratiquement indiscernables au MEB en mode électrons secondaires (**figure V-26-A**). Les photos MEB prises en mode électrons rétrodiffusés, montrent le plus souvent la parisite (zones claires car plus riches en TR) englobée par la synchysite (**figure V-26-B**). La barytine se présente sous forme de grains assez larges, renfermant parfois des reliques de calcites (**figure V-26-C**).

## B- Compositions chimiques de la parisite et de la synchysite

La parisite et la synchysite sont des carbonates de TR appartenant aux minéraux du groupe de la bastnäsite (Fleischer, 1978). D'un point vu économique, la bastnäsite ( $\text{REE}(\text{CO}_3)\text{F}$ ) est de loin, le minéral le plus important du groupe. Ce dernier est présent dans de nombreux complexes alcalins hydrothermalisés (Mt Pass, USA; Bayan Obo, Chine; Wigu Hill, Tanzanie et Karonge, Burundi) à des teneurs le plus souvent exploitables. La parisite ( $\text{Ca}(\text{REE})_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$ ) cristallise dans le système triclinique (Donnay & Donnay, 1954), sa structure incorpore préférentiellement les TR légères (Mariano, 1989b). La synchysite ( $\text{CaREE}(\text{CO}_3)_2\text{F}$ ) possède une structure orthorhombique (Donnay & Donnay, 1954). Les arrangements atomiques au sein des structures de la parisite et de la synchysite peuvent être déduits de celui de la bastnäsite (Ni & Mariano, 1993) qui est formée par une succession de couches (REEF) et ( $\text{CO}_3$ ). La proportion des couches (REEF):( $\text{CO}_3$ ):[ $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ] est de 1:1:0 dans la bastnäsite, elle est respectivement de 2:2:1 et 1:1:1 dans la parisite et la synchysite. Toutes ces structures minérales possèdent en commun les couches (REEF) et ( $\text{CO}_3$ ), induisant ainsi une surface de croissance (001) identique. La croissance syn-axiale décrite par de nombreux auteurs (Ungemach, 1935; Donnay & Donnay, 1953; Landuyt & Amelinckx, 1975; Gramaccioli, 1977; McLaughlin & Mitchell, 1989) entre les différents fluorocarbonates de TR du groupe de la bastnäsite, peut donc refléter les changements des variations dans la composition du fluide à partir duquel les phases solides ont cristallisé (dans le cas d'une cristallisation à l'équilibre).

La parisite et la synchysite associées à d'autres fluorocarbonates de TR, se rencontrent dans de nombreuses roches alcalines qui ont été le siège d'une activité hydrothermale. La minéralogie des veines et/ou des fractures hydrothermales peut contenir, outre la parisite et la synchysite, de la barytine, du quartz, de la fluorine, de la strontianite et de l'hématite (Deans, 1966; Caruso & Simmons, 1985; Metz & al., 1985; Haak & al., 1987; Burt, 1989; Chao, 1989; Mariano, 1989b; Pan & Fleet, 1991; Ngwenya 1994; Pan & al., 1994; Gieré, 1996).

Les analyses chimiques quantitatives de la parisite et de la synchysite ont été obtenues par microsonde électronique (Université de Paris VI). Les plages analysées ont été précédemment localisées et photographiées au MEB (Ecole des Mines de Saint Etienne). Les résultats analytiques de la parisite sont donnés dans le **tableau V-9**, ceux de la synchysite dans le **tableau V-8**.

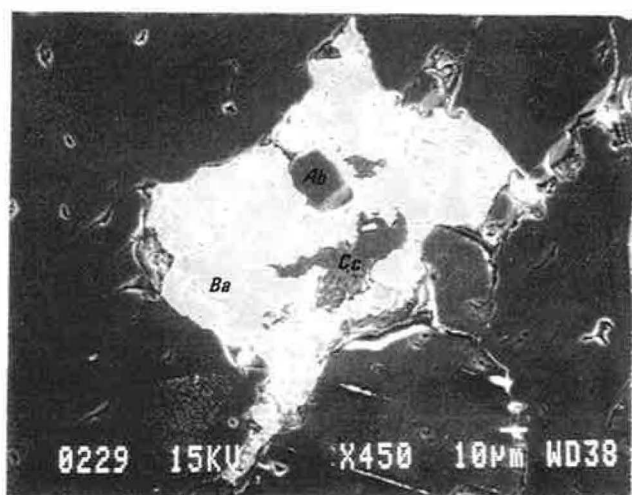
La, Ce, Nd, Sm et Y sont les seuls TR présentant des teneurs au-dessus de la limite de détection de la microsonde. Dans les synchysite analysées, la somme des TR (en poids d'oxydes) est de 54,3 % (**tableau V-8**), valeur très proche de la valeur théorique qui est égal à 52,64 (Mariano, 1989b).



**A** : Fluorocarbonates de TR: synchysite (Sy) et parisite (Pa) remplissant une microveine. MEB en mode électrons secondaires.



**B** : Image MEB en mode électrons rétrodiffusés montrant la parisite (zones claires plus riches en TR) englobée par la synchysite. X 600.



**C** : Cristal de barytine (Ba) renfermant des reliques de calcite (Cc) et d'albite (Ab). MEB électrons secondaires.

**Figure V-26.**

Il en est de même dans les parisites analysées, où la somme des TR est de 61,7 % en poids d'oxydes (**tableau V-9**) et que la valeur théorique est égale à 60,89 (Mariano, 1989b). Ce est la TR la plus abondante dans les deux fluorocarbonates de TR analysés. Le pourcentage en poids d'oxyde ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) est de 27 % dans la synchysite, et de 29,6 % dans la parisite. Par conséquent, et en accord avec les principes de dénomination des minéraux de TR (Levinson, 1966; Nickel & Mandarino, 1987; Bayliss & Levinson, 1988), les fluorocarbonates de TR étudiés sont des minéraux cériques: parisite-(Ce) et synchysite-(Ce).

| POINT   | 50    | 53    | 56    | 69    | Moyenne | $\sigma$ |
|---|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
| CaO   | 13.51 | 12.35 | 10.90 | 10.95 | 13.26   | 1.58     |
| FeO   | 0.35  | 0.17  | 0.30  | 0.41  | 0.26    | 0.08     |
| SrO   | 0.33  | 0.44  | 0.41  | 0.40  | 0.35    | 0.06     |
| BaO   | 0.25  | 0.15  | 0.00  | 0.01  | 0.06    | 0.08     |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$  | 0.10  | 0.25  | 0.17  | 0.20  | 0.12    | 0.08     |
| $\text{La}_2\text{O}_3$   | 18.09 | 19.45 | 19.67 | 19.16 | 18.57   | 0.82     |
| $\text{Ce}_2\text{O}_3$   | 26.51 | 28.04 | 27.53 | 27.39 | 27.08   | 0.78     |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3$   | 7.78  | 7.69  | 7.51  | 7.43  | 8.08    | 0.51     |
| $\text{Sm}_2\text{O}_3$   | 0.45  | 0.46  | 0.34  | 0.74  | 0.40    | 0.16     |
| $\text{ThO}_2$  | 1.29  | 1.08  | 1.22  | 1.09  | 1.22    | 0.09     |
| $\text{UO}_2$   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.00     |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  | 0.14  | 0.20  | 0.12  | 0.08  | 0.10    | 0.05     |
| $\text{SO}_3$   | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.00     |
| F   | 3.99  | 4.02  | 4.01  | 4.55  | 3.79    | 0.39     |
| Somme   | 72.79 | 74.30 | 72.18 | 72.41 | 73.29   | 0.87     |
| O=F   | 1.68  | 1.69  | 1.68  | 1.91  | 1.59    | 0.16     |
| Total   | 71.11 | 72.61 | 70.50 | 70.50 | 71.70   | 0.90     |
| $\Sigma\text{REE}$  | 52.93 | 55.89 | 55.22 | 54.92 | 54.25   | 1.31     |
| <b>Formule structurale calculée sur une base cationique (<math>\text{A}^{2+} + \text{A}^{4+} + \text{REE} = 2</math>)</b> |       |       |       |       |         |          |
| $\text{Ca}^{2+}$  | 0.834 | 0.769 | 0.715 | 0.718 | 0.814   | 0.068    |
| $\text{Fe}^{2+}$  | 0.017 | 0.008 | 0.015 | 0.021 | 0.013   | 0.004    |
| $\text{Sr}^{2+}$  | 0.011 | 0.015 | 0.015 | 0.014 | 0.012   | 0.002    |
| $\text{Ba}^{2+}$  | 0.006 | 0.003 | 0.000 | 0.000 | 0.001   | 0.002    |
| $\text{Y}^{3+}$   | 0.003 | 0.008 | 0.006 | 0.007 | 0.004   | 0.002    |
| $\text{La}^{3+}$  | 0.384 | 0.417 | 0.444 | 0.433 | 0.395   | 0.031    |
| $\text{Ce}^{3+}$  | 0.559 | 0.597 | 0.617 | 0.614 | 0.571   | 0.034    |
| $\text{Nd}^{3+}$  | 0.160 | 0.160 | 0.164 | 0.162 | 0.166   | 0.005    |
| $\text{Sm}^{3+}$  | 0.009 | 0.009 | 0.007 | 0.016 | 0.008   | 0.003    |
| $\text{Th}^{4+}$  | 0.017 | 0.014 | 0.017 | 0.015 | 0.016   | 0.001    |
| $\text{U}^{4+}$   | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000   | 0.000    |
| Basa cat  | 2     | 2     | 2     | 2     | 2       |          |
| $\text{P}^{5+}$   | 0.007 | 0.010 | 0.006 | 0.004 | 0.005   | 0.002    |
| $\text{S}^{6+}$   | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000   | 0.000    |
| $\text{F}^-$  | 0.727 | 0.739 | 0.776 | 0.881 | 0.693   | 0.095    |
| cations   | 2.007 | 2.010 | 2.006 | 2.004 | 2.005   | 0.002    |
| charge  | 4.457 | 4.529 | 4.527 | 4.401 | 4.508   | 0.051    |

**Tableau V-8:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de la synchysite, avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 10 analyses ponctuelles. Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique: la somme des cations divalents, tétravalents et TR égale à 2.

| POINT   | 57      | 60      | 62      | 64      | 66     | Moyenne | $\sigma$ |
|---|---------|---------|---------|---------|--------|---------|----------|
| CaO   | 2.54    | 3.09    | 3.5     | 3.22    | 2.98   | 3.68    | 1.23     |
| FeO   | 0.16    | 0.21    | 0.01    | 0.05    | 0.19   | 0.15    | 0.10     |
| SrO   | 0.62    | 0.55    | 0.52    | 0.54    | 0.47   | 0.52    | 0.05     |
| BaO   | 0       | 0.09    | 0       | 0       | 0.04   | 0.05    | 0.05     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.37    | 0.45    | 0.57    | 0.38    | 0.41   | 0.42    | 0.14     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 23.01   | 23.35   | 22.85   | 22.47   | 22.87  | 22.63   | 0.40     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 30.49   | 30.13   | 29.75   | 29.45   | 29.14  | 29.61   | 0.52     |
| Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 8.17    | 8.99    | 9.06    | 8.95    | 8.89   | 8.46    | 0.52     |
| Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.46    | 0.71    | 0.72    | 0.53    | 0.5    | 0.55    | 0.14     |
| ThO <sub>2</sub>  | 0.73    | 0.6     | 0.64    | 0.49    | 0.49   | 0.66    | 0.17     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.17    | 0.24    | 0.29    | 0.19    | 0.22   | 0.24    | 0.09     |
| SO <sub>3</sub>   | 0.02    | 0       | 0.01    | 0       | 0      | 0.00    | 0.01     |
| F   | 5.94    | 5.02    | 5.06    | 4.88    | 4.9    | 4.93    | 0.52     |
| Somme   | 72.68   | 73.43   | 72.98   | 71.15   | 71.1   | 71.89   | 1.07     |
| O=F   | 2.4948  | 2.1084  | 2.1252  | 2.0496  | 2.058  | 2.07    | 0.22     |
| Total   | 70.1852 | 71.3216 | 70.8548 | 69.1004 | 69.042 | 69.82   | 1.04     |
| $\Sigma$ REE  | 62.5    | 63.63   | 62.95   | 61.78   | 61.81  | 61.66   | 1.16     |
| Formule structurale calculée sur une base cationique ( $A^{2+} + A^{4+} + \text{REE} = 3$ ) |         |         |         |         |        |         |          |
| Ca <sup>2+</sup>  | 0.31    | 0.364   | 0.412   | 0.39    | 0.363  | 0.431   | 0.121    |
| Fe <sup>2+</sup>  | 0.015   | 0.019   | 0.001   | 0.005   | 0.018  | 0.014   | 0.009    |
| Sr <sup>2+</sup>  | 0.041   | 0.035   | 0.033   | 0.035   | 0.031  | 0.033   | 0.004    |
| Ba <sup>2+</sup>  | 0       | 0.004   | 0       | 0       | 0.002  | 0.002   | 0.002    |
| Y <sup>3+</sup>   | 0.023   | 0.026   | 0.033   | 0.023   | 0.025  | 0.025   | 0.008    |
| La <sup>3+</sup>  | 0.968   | 0.946   | 0.926   | 0.936   | 0.958  | 0.923   | 0.042    |
| Ce <sup>3+</sup>  | 1.273   | 1.212   | 1.196   | 1.217   | 1.211  | 1.199   | 0.049    |
| Nd <sup>3+</sup>  | 0.333   | 0.353   | 0.355   | 0.361   | 0.361  | 0.335   | 0.029    |
| Sm <sup>3+</sup>  | 0.018   | 0.027   | 0.027   | 0.021   | 0.02   | 0.021   | 0.006    |
| Th <sup>4+</sup>  | 0.019   | 0.015   | 0.016   | 0.013   | 0.013  | 0.017   | 0.004    |
| Base cat  | 2       | 2       | 2       | 2       | 2      | 2.000   | -        |
| P <sup>5+</sup>   | 0.016   | 0.022   | 0.027   | 0.018   | 0.021  | 0.023   | 0.008    |
| S <sup>6+</sup>   | 0.002   | 0       | 0.001   | 0       | 0      | 0.000   | 0.001    |
| F   | 2.143   | 1.744   | 1.758   | 1.743   | 1.76   | 1.727   | 0.221    |

**Tableau V-9:** Compositions chimiques de quelques analyses représentatives de la parisite, avec la composition moyenne calculée à partir de 15 analyses. Les formules structurales ont été calculées sur la base cationique: somme des cations divalents (Ca, Fe, Sr, Ba), des cations tétravalents (Th) et TR (La, Ce, Nd, Sm, Y) égale à 3.

Les spectres de TR normalisés aux chondrites, de la parisite et de la synchysite (**figure V-27**), montrent un fort enrichissement en TR légères par rapport aux TR intermédiaires et TR lourdes. La valeur moyenne du rapport La/Sm dans la parisite et la synchysite est respectivement égale à 41 et 46. La synchysite avec un rapport La/Y de 145, présente un fractionnement TR légères/TR lourdes plus marqué que celui de la parisite (La/Y= 59). A l'instar de l'ancylite, la parisite et la synchysite incorporent préférentiellement les TR légères (Mariano, 1989b).

**Remarque:** Afin d'apprécier le fractionnement TR légères/TR lourdes, dans la **figure V-27**, nous avons remplacé la valeur normative du Ho par celle de Y (Sun & McDonough, 1989) vu les similitudes des rayons ioniques entre ces deux éléments (Shannon, 1976).



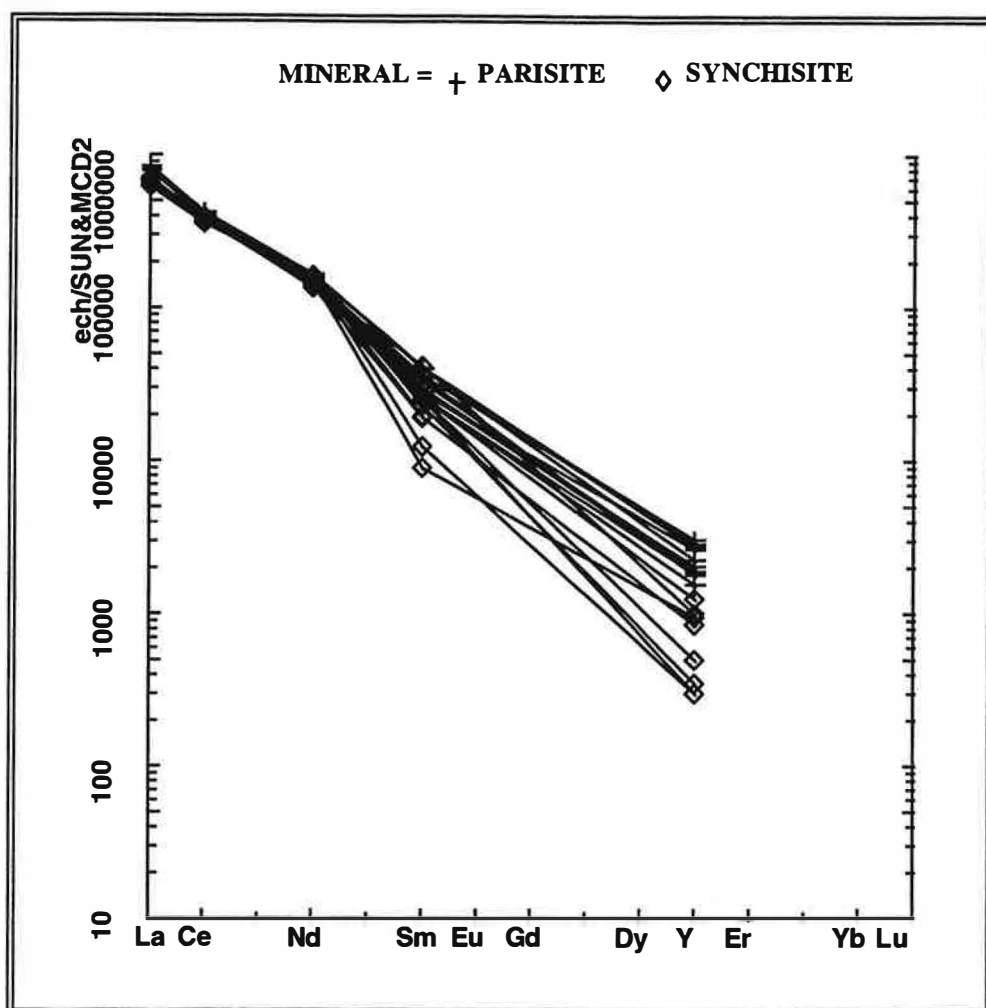


Figure V-27: Spectres de TR normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) de la parisite et de la synchysite (analyses obtenues par microsonde).

#### 4- Discussion des conditions physico-chimiques de l'altération hydrothermale

Les paragenèses hydrothermales observées dans les veines des différents types de roches étudiées, sont résumées dans le **tableau V-10**.

| Sövites       | Nodules         | Béforsites           |                     |
|---------------|-----------------|----------------------|---------------------|
|               |                 | Magnésite-Béforsites | Ankérîte-Béforsites |
| Ancylite-(Ce) | Parisite-(Ce)   | Dolomite             | Ca-Dolomite         |
| Strontianite  | Synchysite-(Ce) | Monazite-(Ce)        | Calcite             |
| Célestite     | Barytine        | Forsterite           | Monazite-(Ce)       |
| Barytine      |                 | Quartz               | Forsterite          |
| Fayalite      |                 |                      |                     |

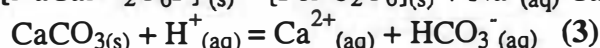
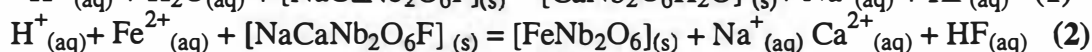
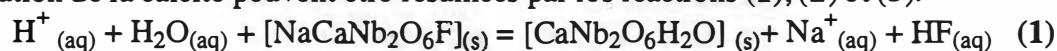
**Tableau V-10:** Paragenèses des veines hydrothermales des sövites, des nodules et des beforsites.

On peut remarquer, que les assemblages des minéraux hydrothermaux, et plus particulièrement des porteurs de TR, dépendant de la lithologie des roches hôtes. En effet, les veines renferment: (1) un carbonate de TR (ancylite-Ce) dans les sövites, (2) des

fluorocarbonates de TR (parisite-Ce et synchysite-Ce) dans les nodules, et (3) un phosphate de TR (monazite-Ce) dans les béforsites. Tous ces minéraux sont fortement enrichis en TR légères, avec Ce la TR la plus abondante. Les compositions chimiques des fluides hydrothermaux peuvent être estimées indirectement par les paragenèses minérales dans les veines, ainsi que par les transformations enregistrées dans les minéraux primaires.

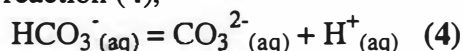
#### A- Cas des sövites et de leurs enclaves (nodules)

Dans les sövites et les nodules, l'altération hydrothermale des pyrochlores correspond à une hydratation et à un lessivage sélectif des ions appartenant aux sites A (Na et Ca), Y (F), et B (Nb). Ces pertes vont de pair avec: l'apport en Sr, Ba et TR dans le site A, et en Fe et Si dans le site B, et la précipitation de la lueshite, fersmite et columbite (Cf chapitre VI). L'interaction entre le fluide hydrothermal et ces roches (sövites et nodules) provoque aussi la dissolution de la calcite. De telles réactions, associées aux paragenèses observées, sont compatibles avec un fluide hydrothermal à faible pH, faibles  $a_{HF}$ ,  $a_{Na^+}$ ,  $a_{Ca^{2+}}$ ,  $a_{CO_3^{2-}}$ , et des activités élevées en TR, Sr, Fe, Si et Ba. Les transformations du pyrochlore et la dissolution de la calcite peuvent être résumées par les réactions (1), (2) et (3):

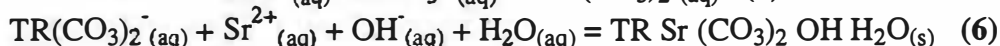
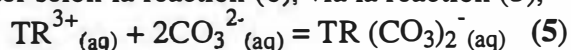


En consommant des cations  $H^+$ , ces trois réactions possèdent un effet tampon sur le pH du fluide hydrothermal. Cependant, l'augmentation du pH serait largement contrôlée par la dissolution de la calcite qui est plus abondante que le pyrochlore.

Dans les sövites où la calcite peut constituer jusqu'à 80% de la composition modale, l'augmentation du pH du fluide peut être très importante jusqu'à atteindre un pH basique. Cette augmentation du pH du fluide hydrothermal est compatible avec un faible rapport fluide/roche comme en témoigne le nombre limité des microveines de dissolution. Au fur et à mesure que la calcite se dissout et que le pH augmente, l'espèce  $CO_3^{2-}$  devient de plus en plus dominante suivant la réaction (4),



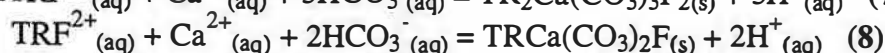
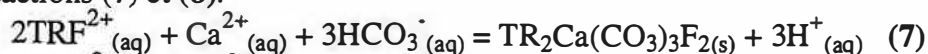
et l'ancylite peut précipiter selon la réaction (6), via la réaction (5),



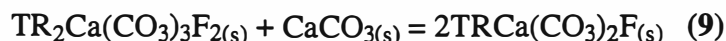
En se basant sur les réactions (5) et (6) mentionnées ci-dessus, les TR seraient transportées sous forme de complexes carbonatés du type  $TR(CO_3)_2^{-}$ , ce qui est en accord avec les travaux de Wood (1990a, 1990b). Plusieurs études ont suggéré l'existence de complexes de ce type (Lundqvist, 1982; Bidoglio & Marcandalli, 1983; Ferri et al., 1983; Spahiu, 1985; Cantrell & Byrne, 1987; Thompson & Byrne, 1988). Wood (1990a; 1990b) ont montré que la complexation des TR ne dépend pas seulement de la pression et de la température, mais qu'elle est aussi fortement contrôlée par les concentrations relatives en différents ligands potentiels, et par le pH de la solution. Les faibles activités en F et les pH légèrement acides à basiques favorisent les complexes carbonatés.

Bien que les nodules renferment de la calcite, la proportion modale en ce minéral est très faible (de l'ordre de quelques pourcents). De ce fait, le pouvoir tampon de la calcite sur le fluide hydrothermal acide se trouve fortement diminué, comparativement aux sövites. Avec l'altération du pyrochlore (réaction (1) et (2)) et la dissolution de la calcite (réaction (3)), le fluide hydrothermal va s'enrichir relativement en F, mais faiblement en  $HCO_3^-$ . Dans de telles conditions de pH et avec de faibles activités en  $HCO_3^-$ , les TR existeraient sous forme de complexes fluorés du type  $TRF^{2+}$  (Alderton et al., 1980; Anderson,

1986; Wood, 1990a; 1990b). La parisite et la synchysite peuvent précipiter simultanément selon les réactions (7) et (8):

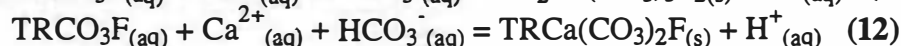
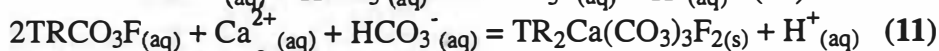
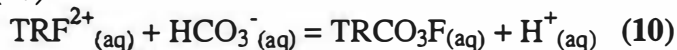


Certaines veines montrent que la parisite est englobée par la synchysite (**figure V-26**), ce qui peut résulter d'une transformation de la parisite en synchysite (en présence de calcite) suivant la réaction (9):



La précipitation de la parisite et/ou synchysite serait, de ce fait, principalement contrôlée par les variations d'activités en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , et donc de la calcite.  $\text{F}^{-}$  (et une partie du  $\text{Ca}^{2+}$ ) est produit par l'altération du pyrochlore. Williams-Jones & Wood (1992) ont montré que pour un régime P et T donné, les intercroissances de bastnäsite, synchysite et parisite, ne peuvent pas être le résultat d'une simple variation d'activité en  $\text{F}^{-}$ , mais dépendent considérablement des variations d'activités en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Signalons aussi que la précipitation de la parisite et de la synchysite peut se faire par l'intermédiaire de complexes mixtes du type  $\text{TRCO}_3\text{F}$ , suivant les réactions (11) et (12), via la réaction (10):

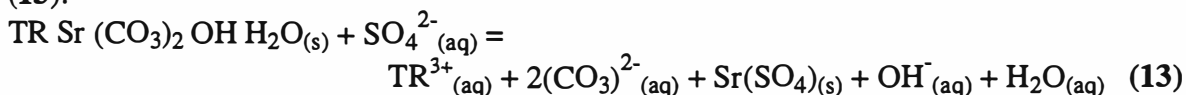


Des complexes mixtes à TR-fluor-carbonate, TR-hydroxyl-fluor, TR-hydroxyl-carbonate ont déjà été proposés (Bilal & Koss, 1982; Sinha & Möller, 1983; Wood, 1990a; 1990b; Ngwenya, 1994). Toutefois, peu d'études ont été menées sur leurs stabilités thermodynamiques. L'absence de la bastnäsite à Lueshe serait compatible avec une altération hydrothermale à basse température et basse pression. En effet, et conformément aux données présentées par Williams-Jones & Wood (1992) qui en étudiant le système  $\text{TR}(\text{CO}_3)\text{F}-\text{CaCO}_3-\text{F}_2(\text{CO}_3)_{-1}-\text{H}_2\text{O}$ , montrent qu'une paragenèse à bastnäsite-calcite est limitée à des conditions de hautes P (1 Kb) et T (450 à 620°C).

Les liaisons formées entre TR et les ligands forts (contenant des atomes fortement électronégatifs) comme  $\text{F}^{-}$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ , sont en majeure partie du type électrostatique. Les TR légères, en raison de leurs grands rayons (par rapport aux TR lourdes), sont beaucoup plus polarisables que les TR lourdes, et leurs affinités à former des liaisons électrostatiques sont moins importantes que celles des TR lourdes (Ahrlund, 1968; Nancollas, 1970; Crerar et al., 1985; Brimhall & Crerar, 1985). Les complexes TR légères-fluor (ou carbonates) sont moins stables que les complexes TR lourdes-fluor (ou carbonates) (Humphris, 1984; Wood, 1990a; 1990b). Cette différence de stabilité expliquerait le fractionnement entre TR légères et TR lourdes observé dans les sövites et les nodules hydrothermalisés. Tous les minéraux hydrothermaux sont enrichis en TR légères (ancylite, parisite, synchysite, lueshite, fersmite), induisant un enrichissement en ces éléments dans les roches altérées. Par contre les TR lourdes, présentes dans le fluide et/ou libérées lors de l'altération des minéraux primaires, sont en grande partie lessivées sous forme de complexes (stables) fluorés (cas des nodules) ou carbonatés (cas des sövites).

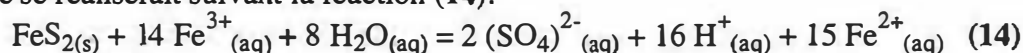
Dans les sövites hydrothermalisées, l'ancylite est l'un des premiers minéraux hydrothermaux à précipiter. Des structures de corrosion et de dissolution partielle des grains d'ancylite ont été observées (**figure V-6**). Les grains de célestite renferment de nombreuses reliques d'ancylite et des reliques de célestite se trouvent au sein de la strontianite. La chronologie d'apparition: ancylite → célestite → strontianite, résulterait principalement de l'évolution de la composition du fluide hydrothermal. Après précipitation de l'ancylite, le fluide hydrothermal résiduel s'appauvrit progressivement en TR et devient faiblement sous-

saturé par rapport à l'ancylite dont la dissolution partielle peut être amorcée selon la réaction (13):



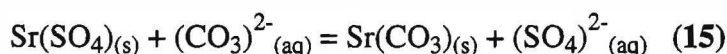
On peut noter que la réaction (13) est pH-dépendante et elle provoque une remobilisation de TR. On pourrait s'attendre à la précipitation d'un ou plusieurs minéraux à TR d'une deuxième génération. Dans les veines hydrothermales, aucun minéral porteur de TR autre que l'ancylite n'a été observé. Cependant, on ne peut pas exclure une éventuelle remobilisation à caractère distal.

L'oxydation de la pyrite fournit les ions  $(\text{SO}_4)^{2-}$  nécessaires à la précipitation de la célestite. Du fait de la forte activité en  $\text{Fe}^{3+}$  du fluide hydrothermal, évaluée d'après l'enrichissement des pyrochlores hydrothermalisés en  $\text{Fe}^{3+}$  (Cf. Chapitre VI), l'oxydation de la pyrite se réaliserait suivant la réaction (14):



Remarquons que cette réaction productrice de cations  $\text{H}^+$  ne peut être déclenchée qu'après augmentation du pH du fluide par la dissolution de la calcite. Le fer ferreux généré par cette réaction, se combinerait avec la silice présente dans le fluide pour former la fayalite.

La transformation de la célestite en strontianite, selon la réaction (15), est à mettre en liaison avec la cristallisation de la barytine qui réduit l'activité en  $(\text{SO}_4)^{2-}$  dans le fluide:



Dans cette réaction (15), tout  $\text{Sr}^{2+}$  libéré lors de la dissolution de la célestite, est combiné avec  $(\text{CO}_3)^{2-}$  (pH neutre à basique) pour former la strontianite. Cependant, ce minéral se développe aussi indépendamment de la célestite (**figure V-5-C, V-6-D**), suggérant le maintien de la forte activité en Sr du fluide durant toute l'altération. L'association fréquente ancylite et strontianite (**figure V-5 et V-6**), peut être attribuée aux structures comparables de ces deux minéraux (Dal Negro & Ungaretti, 1971; De Villiers, 1971; Dal Negro et al., 1975). En effet, l'ancylite et la strontianite appartiennent au groupe de symétrie Pmcn et leurs paramètres de mailles a et b sont très proches. Le passage de la structure de la strontianite à celle de l'ancylite se fait par l'introduction d'un groupement OH (ou de molécules d'eau). L'incorporation de ce groupement provoque un léger décalage des deux ions carbonates superposés, ainsi qu'un changement d'inclinaisons des triangles  $\text{CO}_3^{2-}$  par rapport au plan de maille ab. Du fait de cette analogie de structure, l'ancylite aurait représenté un substrat sur lequel peut cristalliser la strontianite.

Dans les sövites, les relations texturales entre les minéraux hydrothermaux sont les plus complètes. De telles relations, couplées aux réactions de dissolution/précipitation, ont permis l'établissement d'une chronologie relative d'apparition des minéraux (**tableau V-11**).

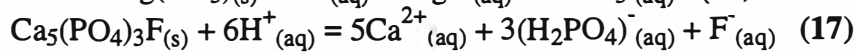
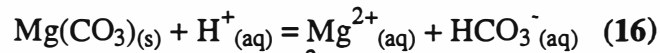
| Minéral      | Chronologie d'apparition |
|--------------|--------------------------|
| Ancylite     | _____                    |
| Celestite    | --  _____                |
| Strontianite | _____                    |
| Barytine     | --  _____                |
| Fayalite     | _____                    |

**Tableau V-11:** Chronologie relative d'apparition des minéraux hydrothermaux dans les sövites.

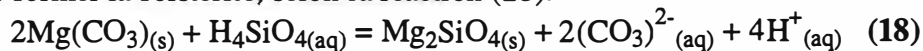
### B- Cas des béforsites

A la différence des sövites et des nodules, les veines dans les béforsites contiennent de la monazite comme phase hydrothermale porteuse de TR et non des carbonates. En se basant sur les observations pétro-minéralogiques, la formation des paragenèses minérales hydrothermales peut être approchée par le modèle qui suit. Le fluide hydrothermal acide, à fortes activités en TR et Si, et sous-saturé par rapport à l'apatite et aux carbonates (magnésite, dolomite et ankérite), va entrer en interaction avec les roches encaissantes (béforsites) en induisant une décarbonatation et une dissolution de l'apatite.

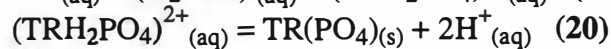
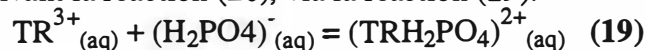
Dans le cas des magnésite-béforsites, la formation des veines peut être représentée par une dissolution de la magnésite et de la fluorapatite suivant les réactions (16) et (17):



L'augmentation du pH (par comparaison au cas des sövites) du fluide serait moins rapide, du fait des faibles solubilités de la magnésite (par rapport à la calcite) et de l'apatite. Une partie des cations  $\text{Mg}^{2+}$  générés par la réaction (16), va se combiner avec la silice présente dans le fluide, pour former la forstérite, selon la réaction (18):



l'autre partie va se combiner avec  $\text{Ca}^{2+}$  provenant de la dissolution de l'apatite pour former la dolomite. Le quartz serait le dernier minéral à précipiter après l'épuisement des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Le phosphore libéré par la réaction (17) va s'associer aux TR présentes dans le fluide pour former la monazite suivant la réaction (20), via la réaction (19):

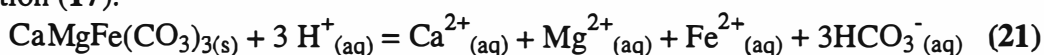


La réaction (20) suggère que les TR sont transportées sous forme de complexes phosphatés. Malgré l'importance du phosphore dans le transport des TR dans certains fluides hydrothermaux (Mariano, 1989b; Gieré & Williams, 1992), les travaux relatifs à l'étude des complexes phosphatés sont peu nombreux. Dans les fluides relativement acides et riches en phosphore, le complexe le plus dominant est du type  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  (Rao et al., 1970; Afonin & Pechurova, 1987; Bingler & Byrne, 1989).

La présence du phosphore serait un facteur déterminant dans la précipitation des minéraux porteurs de TR. Dans les béforsites riches en apatites, dont la dissolution enrichit le fluide hydrothermal en P, seul la monazite précipite et ceci malgré la présence

(compétitive) des ligands forts comme  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{F}^-$  libérés respectivement par la décarbonatation et par la dissolution de l'apatite. L'absence de carbonates de TR confirme la complexation préférentielle des TR avec le phosphore, comme l'avait montré Recht & Ghassemi (1970) en étudiant le système  $\text{CO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5\text{-TR-H}_2\text{O}$ . Soulignons que les paragenèses hydrothermales à TR sont phosphatées ou carbonatées. Dans les rares cas où ces paragenèses contiennent des phosphates et des carbonates à TR, il s'agit d'une coexistence spatiale et non chronologique. De telles associations résultent de la transformation des minéraux à TR sous l'effet de la circulation de fluides de compositions et de températures différentes lors d'une altération polyphasée. Ainsi, la paragenèse hydrothermale à bastnäsitemonazite dans la carbonatite de Karonge/Gakara au Burundi, résulte d'une transformation de la bastnäsite en monazite (Mariano, 1989b), tandis que Watson & Snyman (1975) ont décrit une transformation de la monazite en bastnäsite dans les veines hydrothermales du granite de Buffelsfontein/Buffalo en Afrique de Sud.

Dans le cas des ankérite-béforsites, la création des veines hydrothermales peut être décrite par une dissolution de l'ankérite selon la réaction (21) et de la fluorapatite suivant la réaction (17):



Notons que cette réaction génère plus de  $\text{HCO}_3^-$  que la dissolution de la magnésite (réaction (16)). La combinaison de  $\text{HCO}_3^-$  avec  $\text{Ca}^{2+}$  provenant des réactions (17) et (21), permet la précipitation de la calcite. Une partie de  $\text{Mg}^{2+}$  s'associe avec  $\text{HCO}_3^-$  pour former la Ca-dolomite, alors que l'autre partie se combine à Si du fluide pour former la fayalite. Le fluide hydrothermal s'enrichit plus rapidement en  $\text{Ca}^{2+}$  au contact de l'ankérite-béforsite qu'au contact de la magnésite-béforsite. En effet, lors de l'interaction fluide/ankérite-béforsite, les réactions (17) et (21) génèrent des cations  $\text{Ca}^{2+}$  (alors que dans la magnésite-béforsite seul la dissolution de l'apatite libère  $\text{Ca}^{2+}$ ). Cette richesse relative en  $\text{Ca}^{2+}$  justifie la présence de la calcite et de la Ca-dolomite. La monazite, comme dans le cas des magnésites-béforsites, précipiterait selon les réactions (19) et (20).

L'altération hydrothermale des béforsites, à la différence de celle des sövites, s'est réalisée sous de faibles activités en Sr, Fe et Ba. Il s'agirait probablement de fluides différents. Une étude d'inclusions fluides dans les minéraux hydrothermaux, en particulier les carbonates, apporterait de précieuses informations sur la (les) composition(s) de fluide(s), ainsi que le(s) régime(s) P et T ayant conditionné cette altération.

#### **IV- DISTRIBUTION DES TERRES RARES DANS LE PROFIL LATÉRITIQUE**

Incontestablement, l'essentiel de la production de TR provient de dépôts primaires (magmatiques et/ou hydrothermaux) à bastnäsite, ou de gisements à monazite du type placers. Cependant, l'importance économique de latérites comme source potentielle à TR ne cesse d'augmenter. En effet, certaines latérites développées aux dépens de complexes alcalins, peuvent contenir jusqu'à 42% en poids d'oxydes de TR, comme c'est le cas à Mt Weld en Australie (Lottermoser, 1991). D'une manière générale, les TR dans les latérites sont contenues dans des minéraux magmatiques résiduels comme l'apatite et le pyrochlore, dans des minéraux phosphatés néoformés tels que les minéraux du groupe de la crandallite, monazite, rhabdophane, plumbogummite, ou elles sont adsorbées à des hydroxydes de fer (Laval et al., 1988; Lottermoser, 1988, 1990; Duncan & Willett, 1990; Morteani & Preinfalk, 1993).

A Lueshe, les minéraux porteurs de TR dans les roches fraîches sont maintenant mieux caractérisés. Les carbonates, le pyrochlore et l'apatite sont les principales phases concernées. Les minéraux hydrothermaux riches en TR (ancylite, parisite, synchysite et monazite), sont présents en faibles quantités, ce qui réduit considérablement leur contrôle sur le stock pré-latéritique de TR. La latéritisation a profondément changé la composition minéralogique et

géochimique des roches mères. Schématiquement, cette longue évolution sous un climat ferrallitisant, a conduit à une décarbonatation précoce des roches mères corrélée à une accumulation relative du pyrochlore et de l'apatite (minerais apatitiques). Cette décarbonatation a été suivie par une dissolution progressive de l'apatite et l'apparition graduelle de phosphates secondaires (minerais crandallitiques), par une transformation complète des minéraux ferromagnésiens (pyroxène et biotite), par une kaolinisation des feldspaths, et par un développement plus ou moins important d'oxy-hydroxydes de fer. Dans la latérite de Lueshe, les principaux produits d'altération porteurs de TR reconnus par MEB et analysés par microsonde, sont des phosphates alumineux de TR légères du groupe de la crandallite, des phosphates de TR légères hydratés non alumineux (rhabdophane), et plus rarement de la monazite.

Cependant, des incertitudes subsistent, sur le rôle exact des phases néoformées dans le fractionnement et la redistribution des TR libérées durant la latéritisation. C'est particulièrement le cas des hydroxydes de fer qui peuvent adsorber les TR. Les minéraux néoformés sont souvent étroitement imbriqués et de tailles très réduites rendant toute séparation monominérale très difficile. De plus, les analyses ponctuelles de TR à la microsonde sont limitées par le seuil de détection de l'appareil. Par conséquent, d'éventuels phénomènes de fractionnement, liés à une mobilité différentielle de certaines TR, ne peuvent être détectés que dans la mesure où ils affectent les TR dosés. Les expériences d'attaques acides séquentielles menées sur les différents types de minerais nous ont permis de s'affranchir de toutes ces difficultés texturales et analytiques.

Les échantillons étudiés correspondent aux différents stades d'évolution de l'altération: depuis les minerais apatitiques jusqu'aux minerais crandallitiques.

## **1- LES TERRES RARES DANS LE PREMIER STADE D'ALTERATION SUPERGENE (Minerais apatitiques)**

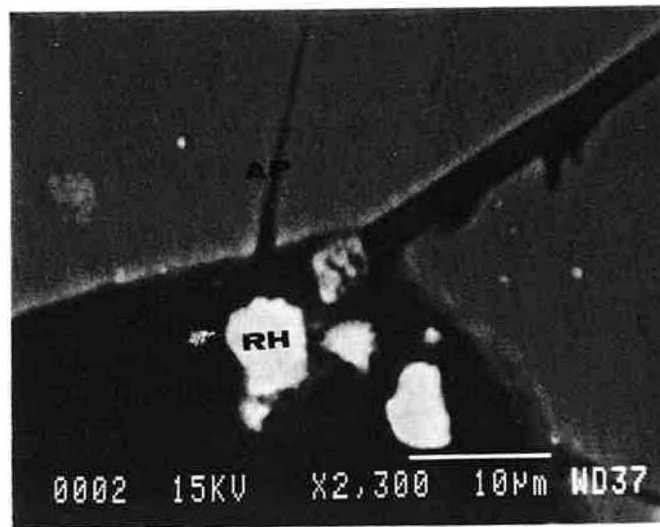
Les minerais apatitiques se rencontrent dans la base du profil ; ils représentent les faciès les moins transformés par l'altération météoritique. Après dissolution des carbonates et la réduction de volume induite, l'apatite, avec le pyrochlore et les feldspaths dans une moindre mesure, deviennent majoritaires. La dissolution partielle de l'apatite et des feldspaths engendre l'apparition de faibles quantités de millisite, de crandallite et de rhabdophane.

### **A- Examens microscopiques**

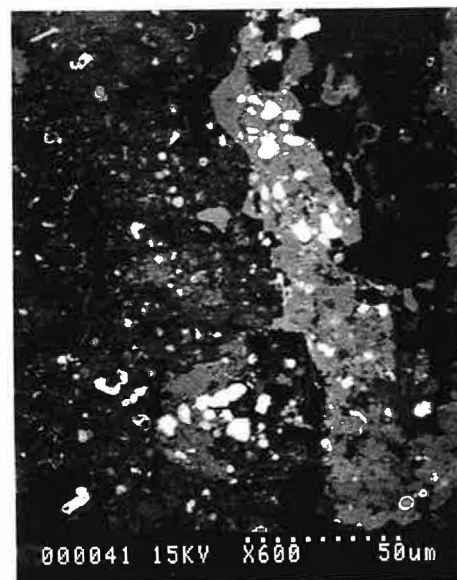
Des petits morceaux latéritiques conservés, ont été renforcés par une imprégnation sous vide (à froid) avec des résines synthétiques, pour la réalisation de lames minces. Les examens microscopiques (microscopie optique et électronique) ont été complétés par des analyses qualitatives (MEB) et quantitatives (microsonde) des phases minérales identifiées.

En lames minces, on peut distinguer de nombreux octaèdres plus ou moins réguliers de pyrochlores, accompagnés de quelques grains de feldspaths, qui baignent dans une matrice essentiellement apatitique. Les apatites et les feldspaths présentent des structures de dissolution (**figure IV-8A et IV-8B**). A proximité des apatites (**figure V-28A**) se développent de minuscules cristaux nodulaires (quelques microns) d'un phosphate de TR (rhabdophane) et de phosphates alumineux (crandallite  $\pm$  millisite). Des grains de monazite d'une dizaine à quelques dizaines de microns ont également été observés.

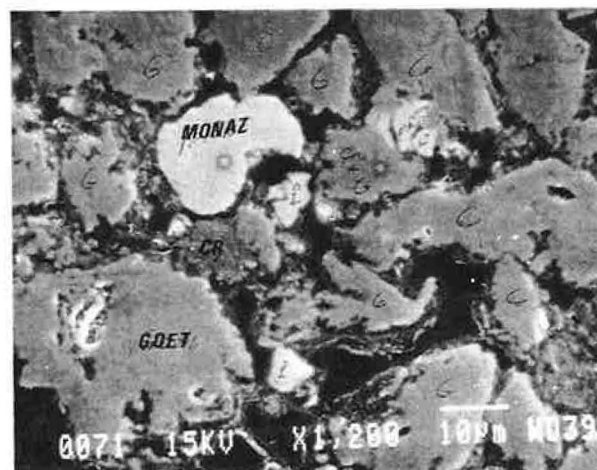




**A:** Cristaux de rhabdophane (RH) qui se développent aux alentours immédiats de l'apatite (AP). Image MEB électrons secondaires.



**B:** Cristaux modulaires de rhabdophane englobés par une masse crandallitique. Image MEB électrons rétrodiffusés.



**C:** Cristal résiduel de monazite au sein d'un fond matriciel à goéthite (GOET) et crandallite (CR). Image MEB électrons secondaires.

**Figure V-28.**

## B- Analyses chimiques des phases minérales porteuses de terres rares

### a- Les phases résiduelles

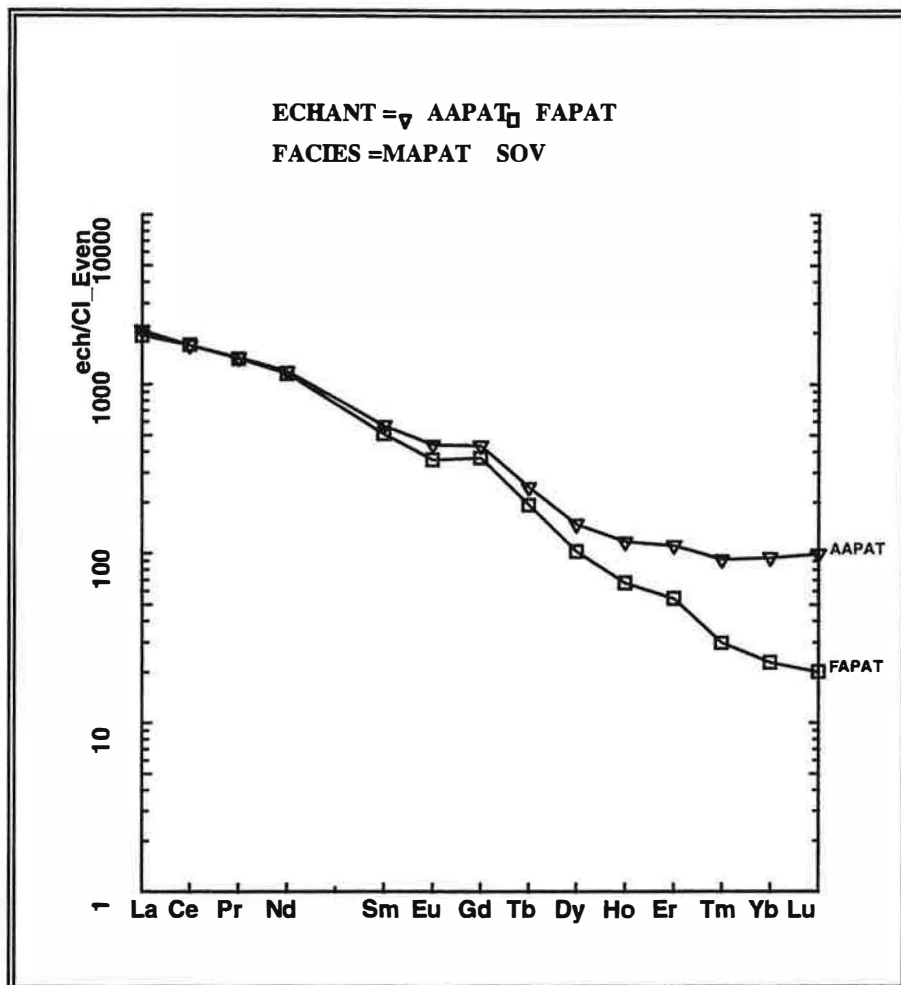
Les teneurs en TR déterminées par ICP-MS, pour l'apatite et le pyrochlore séparés à partir du minerai apatitique, ainsi que pour leurs équivalents frais (provenant de la sövite) sont reportées dans le **tableau V-12**, avec les rapports  $(La/Yb)_{ch}$  et  $(La/Y)_{ch}$ .

|                | FAPAT   | AAPAT   | FPYR    | APYR    |
|----------------|---------|---------|---------|---------|
| La             | 474.78  | 509.60  | 698.70  | 734.90  |
| Ce             | 1083.86 | 1081.43 | 1760.00 | 1702.00 |
| Pr             | 136.58  | 138.64  | 167.20  | 156.00  |
| Nd             | 547.78  | 565.88  | 453.10  | 450.70  |
| Sm             | 78.54   | 88.23   | 57.05   | 50.41   |
| Eu             | 20.76   | 25.47   | 12.44   | 12.36   |
| Gd             | 75.12   | 88.58   | 25.10   | 34.24   |
| Tb             | 7.23    | 9.22    | 3.24    | 4.62    |
| Dy             | 26.12   | 37.92   | 13.40   | 26.37   |
| Ho             | 3.80    | 6.66    | 2.79    | 6.65    |
| Er             | 9.03    | 18.53   | 5.04    | 13.77   |
| Tm             | 0.76    | 2.36    | 0.98    | 2.79    |
| Yb             | 3.78    | 15.57   | 5.03    | 16.26   |
| Lu             | 0.51    | 2.52    | 0.80    | 2.95    |
| Y              | 61.30   | 155.19  | 31.40   | 188.00  |
| $\Sigma TR$    | 2529.94 | 2745.80 | 3236.28 | 3402.02 |
| $(La/Y)_{ch}$  | 51.31   | 21.75   | 147.41  | 25.90   |
| $(La/Yb)_{ch}$ | 84.75   | 22.10   | 93.74   | 30.51   |

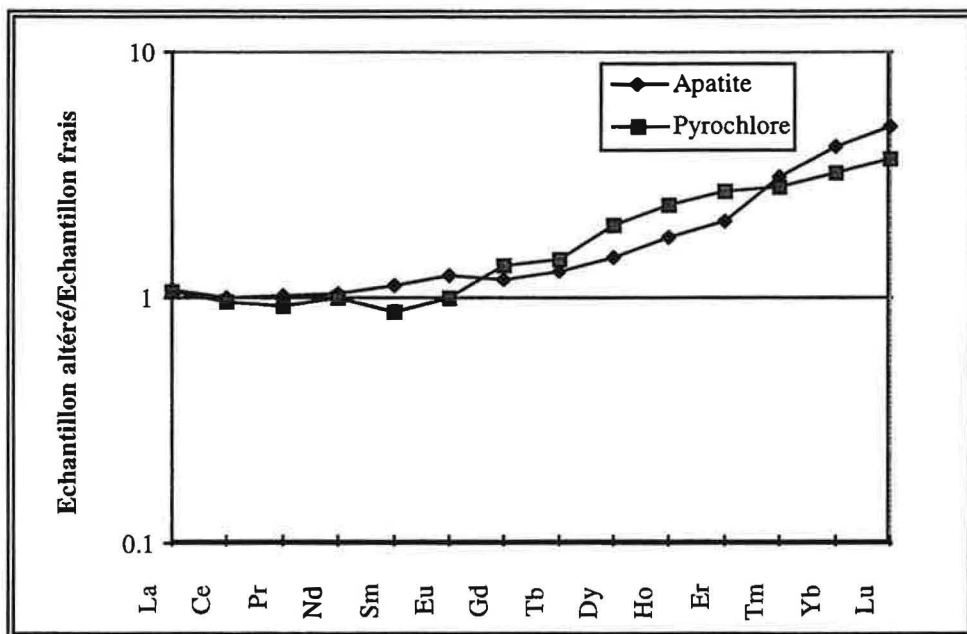
**Tableau V-12:** Concentrations en TR (analyses ICP-MS) de l'apatite fraîche (FAPAT), de l'apatite altérée (AAPAT), du pyrochlore frais (FPYR) et du pyrochlore altéré (APYR)

### a<sub>1</sub>- L'apatite

Les concentrations en TR (**tableau V-12**) sont relativement plus importantes dans l'apatite altérée ( $\Sigma TR = 2746$  ppm) par rapport à l'apatite fraîche ( $\Sigma TR = 2530$  ppm). Les spectres de TR normalisés aux chondrites (**figure V-29**) montrent un fractionnement entre TR légères et TR lourdes plus fort dans l'apatite fraîche que dans l'apatite altérée. En effet, l'altération des apatites a diminué le rapport  $(La/Yb)_{ch}$  d'un facteur proche de 4. Le spectre de TR de l'apatite altérée, normalisé à l'apatite fraîche (**figure V-30**), montre que l'enrichissement en TR dans l'apatite altérée, résulte essentiellement de l'incorporation de TR lourdes.



**Figure V-29:** Spectres de TR de l'apatite fraîche (FAPAT) et altérée (AAPAT) normalisés aux chondrites.



**Figure V-30:** Spectres de TR de l'apatite et du pyrochlore altérés normalisés à leurs équivalents frais.

### a<sub>2</sub>- Le pyrochlore

Le pyrochlore altéré présente les mêmes tendances que celles de l'apatite altérée: (1) une concentration en TR supérieure à celle du pyrochlore frais (**tableau V-12**), et (2) une baisse du fractionnement entre TR légères et TR lourdes (**figure V-31**). Cette baisse est également due à un enrichissement en TR lourdes (**figure V-30**).

L'altération supergène fait diminuer le rapport  $(La/Yb)_{ch}$  d'un facteur proche de 3. La baisse de ce rapport refléterait des changements de pH (Burt & London, 1982; Burt, 1989). Le faible rapport  $(La/Yb)_{ch}$  des pyrochlores altérés est d'ailleurs compatible avec des conditions de pH acide (cf chapitre VI). Localement, on note la présence de Ceriopyrochlore (cf chapitre VI) qui résulte d'un nourrissage externe du pyrochlore par des solutions riches en  $Ce^{4+}$ .

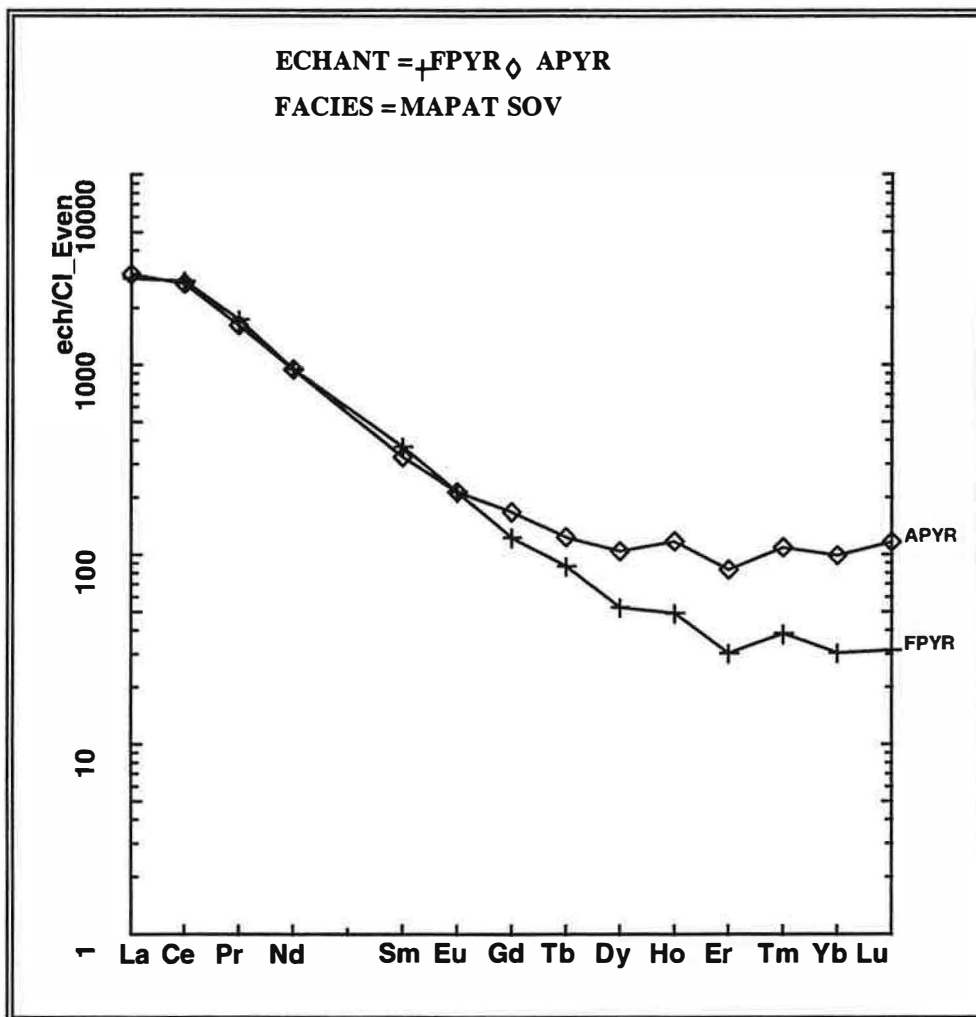


Figure V-31: Spectres de TR du pyrochlore frais (FPYR) et altéré (APYR) normalisés aux chondrites.

### b- Les phases néoformées

#### b<sub>1</sub>- Le rhabdophane

Le rhabdophane est un phosphate hydraté de TR légères. La formule générale des minéraux du groupe du rhabdophane peut être exprimée par:

$\text{XZrO}_4 \cdot 1-2\text{H}_2\text{O}$  avec le site X occupé par les TR légères, Ca, Th,  $\text{Fe}^{3+}$  et Pb, alors que le site Z peut contenir P, S et Si (Neumann & Nilssen, 1968; Nriagu & Moore, 1984; Miyawaki & Nakai, 1987; Burt, 1989; Fleischer, 1995). Le rhabdophane est souvent signalé comme un produit d'altération supergène de minéraux phosphatés (Adams, 1968; Sawka et al., 1986; Meintzer & Mitchell, 1988; Banfield & Eggleton., 1989; Braun et al., 1990; Lottermoser, 1990; Soubières et al., 1990)

Dans le minerai apatitique de Lueshe, les cristaux de rhabdophane se présentent généralement sous forme de petites sphérules d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Cette taille rend très difficile leurs analyses à la microsonde. Cependant l'analyse d'amas de rhabdophane suffisamment larges et épais a permis d'avoir des résultats analytiques convenables. Ces zones ont été repérées préalablement au MEB en mode électrons rétrodiffusés.

| Pt                         | Rhabdophane du minerai apatitique |       |       |       | Rhabdophane du minerai crandallitique riche en Fe |       |       |       | Rhabdophane du minerai crandallitique riche en Al |       |       |       |
|----------------------------|-----------------------------------|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|---|-------|-------|-------|
|                            | F117                              | F28   | Moy   | s     | MS43  | MS40  | Moy   | s     | MS57  | MS52  | Moy   | s     |
| $\text{SiO}_2$             | 0.44                              | 0.67  | 0.95  | 1.42  | 0.42  | 0     | 0.24  | 0.58  | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{P}_2\text{O}_5$     | 29.65                             | 31.48 | 29.69 | 1.56  | 28.96   | 30.03 | 29.47 | 1.4   | 31.44   | 31.24 | 31.38 | 0.68  |
| $\text{SO}_3$              | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{CaO}$               | 5.01                              | 6.96  | 5.89  | 0.98  | 5.41  | 5.44  | 4.75  | 0.9   | 5.77  | 4.96  | 5.92  | 0.6   |
| $\text{SrO}$               | 0.31                              | 0.21  | 0.22  | 0.18  | 0.72  | 0     | 0.18  | 0.28  | 0   | 0     | 0.21  | 0.28  |
| $\text{Y}_2\text{O}_3$     | 3.43                              | 4.82  | 3.73  | 1.33  | 3.39  | 3.28  | 3.73  | 1.02  | 3.65  | 3.49  | 4     | 0.81  |
| $\text{BaO}$               | 0.2                               | 0     | 0.07  | 0.13  | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{La}_2\text{O}_3$    | 12.21                             | 9.77  | 10.93 | 1.91  | 9.09  | 9.62  | 10.48 | 1.09  | 11.62   | 12.02 | 11.06 | 0.68  |
| $\text{Ce}_2\text{O}_3$    | 24.28                             | 21.17 | 22.45 | 1.73  | 20.01   | 22.04 | 22.98 | 2.11  | 26.31   | 26.85 | 24.53 | 1.33  |
| $\text{Pr}_2\text{O}_3$    | 0                                 | 0     | 0.48  | 0.88  | 2.21  | 1.89  | 2.06  | 0.46  | 2.2   | 2.32  | 1.96  | 0.44  |
| $\text{Nd}_2\text{O}_3$    | 9.32                              | 8.89  | 8.75  | 1.34  | 7.43  | 7.2   | 7.93  | 0.82  | 8.43  | 9.08  | 8.28  | 0.44  |
| $\text{ThO}_2$             | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 4.03  | 1.25  | 1.69  | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{UO}_2$              | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| <b>Total</b>               | 84.85                             | 83.97 | 83.15 | 2.99  | 77.64   | 83.53 | 83.05 | 4.86  | 89.42   | 89.96 | 87.35 | 2.42  |
| <b>(La/Y)<sub>ch</sub></b> | 25.5                              | 14.5  | 20.7  | 6.6   | 19.2  | 21.0  | 21.4  | 5.3   | 22.8  | 24.6  | 22.1  | 4.5   |
| $\text{Si}^{4+}$           | 0.017                             | 0.025 | 0.036 | 0.052 | 0.017   | 0     | 0.009 | 0.021 | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{P}^{5+}$            | 0.983                             | 0.975 | 0.964 | 0.052 | 0.983   | 1     | 0.991 | 0.021 | 1   | 1     | 1     | 0     |
| $\text{S}^{6+}$            | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{Ca}^{2+}$           | 0.21                              | 0.273 | 0.242 | 0.04  | 0.232   | 0.229 | 0.202 | 0.039 | 0.232   | 0.201 | 0.239 | 0.024 |
| $\text{Sr}^{2+}$           | 0.007                             | 0.004 | 0.005 | 0.004 | 0.017   | 0     | 0.004 | 0.006 | 0   | 0     | 0.005 | 0.006 |
| $\text{Y}^{3+}$            | 0.071                             | 0.094 | 0.076 | 0.026 | 0.072   | 0.069 | 0.079 | 0.02  | 0.073   | 0.07  | 0.08  | 0.016 |
| $\text{Ba}^{2+}$           | 0.003                             | 0     | 0.001 | 0.002 | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{La}^{3+}$           | 0.176                             | 0.132 | 0.155 | 0.03  | 0.134   | 0.14  | 0.154 | 0.014 | 0.161   | 0.168 | 0.154 | 0.01  |
| $\text{Ce}^{3+}$           | 0.348                             | 0.284 | 0.316 | 0.031 | 0.294   | 0.317 | 0.334 | 0.027 | 0.362   | 0.372 | 0.338 | 0.02  |
| $\text{Pr}^{3+}$           | 0                                 | 0     | 0.007 | 0.012 | 0.032   | 0.027 | 0.03  | 0.007 | 0.03  | 0.032 | 0.027 | 0.006 |
| $\text{Nd}^{3+}$           | 0.13                              | 0.116 | 0.12  | 0.019 | 0.106   | 0.101 | 0.112 | 0.009 | 0.113   | 0.123 | 0.111 | 0.006 |
| $\text{Th}^{4+}$           | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 0.036 | 0.011 | 0.015 | 0   | 0     | 0     | 0     |
| $\text{U}^{4+}$            | 0                                 | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     | 0   | 0     | 0     | 0     |
| <b>cation</b>              | 1.946                             | 1.903 | 1.921 | 0.06  | 1.888   | 1.919 | 1.926 | 0.025 | 1.971   | 1.965 | 1.954 | 0.043 |
| <b>charge</b>              | 7.602                             | 7.407 | 7.48  | 0.206 | 7.399   | 7.564 | 7.575 | 0.085 | 7.682   | 7.694 | 7.618 | 0.121 |

**Tableau V-13:** Compositions chimiques de minéraux de rhabdophane dans les différents types de minerais. Les compositions moyennes ont été calculées dans le minerai apatitique, le minerai crandallitique riche en fer, et le minerai crandallitique riche en Al, sur la base de 18, 10 et 11 microanalyses, respectivement (microsonde CAMEBAX de l'Université de Paris VI). Les formules structurales ont été calculées sur une base cationique ( $\text{P}+\text{Si} = 1$ ).

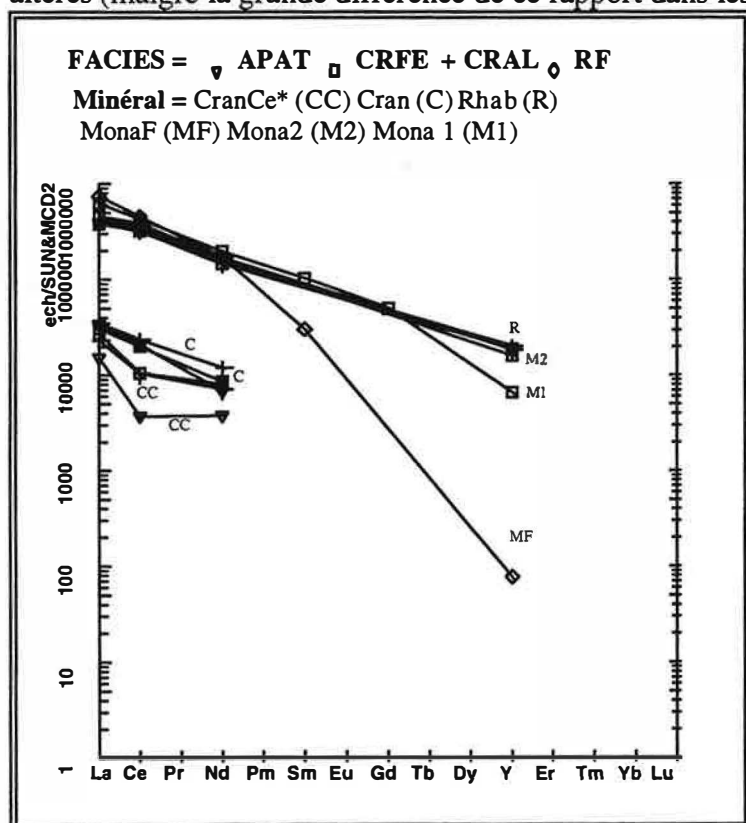
Les TR analysées regroupent La, Ce, Pr et Nd. La teneur moyenne en  $Y_2O_3$  est proche de 4% (**tableau V-13**). Ce est la TR la plus abondante avec une teneur moyenne en  $Ce_2O_3$  de 22.45%. Les teneurs en  $SiO_2$  sont faibles, alors que celles en  $SO_3$  sont systématiquement inférieures à la limite de détection de la microsonde. Toutes les analyses sont déficitaires, l'écart à 100% pouvant être dû à l'eau contenue dans la structure du minéral.

Etant donné que des groupements  $(OH)^-$  peuvent rentrer dans la structure du rhabdophane en substitution à  $O^{2-}$  (Nriagu & Moore, 1984; Burt, 1989), les formules structurales ont été calculées sur une base cationique ( $P + Si = 1$ ). Ce calcul révèle un déficit de charge cationique qui serait compensé en grande partie par l'intégration des ions  $(OH)^-$  dans le minéral. La formule structurale du rhabdophane dans le minerai apatitique peut donc s'écrire:



Il s'agit d'un rhabdophane-(Ce) du fait de sa richesse en Ce, qui est le cation dominant dans le site X (Levinson, 1966; Nickel & Mandarino, 1987; Bayliss & Levinson, 1988). Ca, avec 0.24 atome par formule unitaire, vient en deuxième position par ordre d'abondance dans le site X.

Le rhabdophane est riche en TR légères par rapport aux lourdes (**figure V-32**). L'altération supergène a produit une homogénéisation du fractionnement entre TR légères et lourdes indépendamment des contrôles cristallographiques. En effet, le rapport  $(La/Y)_{ch}$  de 21 dans le rhabdophane, est très proche de celui de l'apatite et du pyrochlore altérés (malgré la grande différence de ce rapport dans les équivalents frais (**tableau V-12**)).



**Figure V-32:** Spectres de TR normalisés aux chondrites des minéraux secondaires phosphatés dans le minerai apatitique (APAT) et les minerais crandallitiques riche en Fe (CrFe) et en Al (CrAl). Les concentrations en TR prises en compte pour la représentation des spectres, sont celles des moyennes des microanalyses (1) du rhabdophane (Rhab), (2) de la crandallite à anomalie négative en Ce (CranCe\*), (3) de la crandallite non anomalique (Cran) et (4) des monazites de type 1 (mona1) et 2 (mona2). A titre comparatif, la composition moyenne de la monazite dans les roches fraîches (MonaF) a été également reportée.

## b<sub>2</sub>- La crandallite

Les TR mesurées en microsonde dans la crandallite, regroupent La, Ce et Nd. Les valeurs moyennes des concentrations en TR, les rapports  $(La/Nd)_{ch}$  et les anomalies en Ce sont reportées dans le **tableau V-14**. En fonction des erreurs relatives commises sur les trois TR (La, Ce, Nd), l'incertitude sur l'anomalie en Ce est d'environ 20%. En conséquence, les rapports Ce/Ce\* compris entre 0.80 et 1.20 ne sont pas considérés comme significatifs d'anomalies. Dans le minerai apatitique, les crandallites peuvent être divisées en deux groupes:

- les crandallites à anomalie négative en Ce (crandallite spatialement liées au ceriopyrochlore), dont les rapports Ce/Ce\* sont compris entre 0.02 et 0.73 ; la valeur moyenne de ce rapport étant de  $0.35 \pm 0.22$ ;
- les crandallites sans anomalie significative en Ce ( $0.76 < Ce/Ce^* < 1.26$ ).

Le rapport  $(La/Nd)_{ch}$ , défini de la même manière que le rapport  $(La/Yb)_{ch}$ , est proposé pour calculer le degré de fractionnement des spectres partiels de la crandallite. Celles à anomalies négatives en Ce et les non anormaliques en Ce, présentent un fractionnement de TR du même ordre de grandeur (**figure V-32**), avec des valeurs moyennes du rapport  $(La/Nd)_{ch}$  respectivement de 5.5 et 5.4.

| Minerai        | Apat        |              | Cr Fe       |              | Cr Al       |              |
|----------------|-------------|--------------|-------------|--------------|-------------|--------------|
| crandallite    | Ce anomal   | non anomal   | Ce anomal   | non anomal   | Ce anomal   | non anomal   |
| La             | 3642 ± 1312 | 8128 ± 4693  | 6452 ± 2625 | 7314 ± 2710  | 5521 ± 3021 | 8317 ± 3368  |
| Ce             | 2305 ± 2138 | 12834 ± 8380 | 6457 ± 2115 | 12275 ± 4049 | 6360 ± 3607 | 14513 ± 6474 |
| Nd             | 1781 ± 1249 | 3200 ± 2182  | 3733 ± 1933 | 4017 ± 2213  | 3322 ± 1343 | 5588 ± 1790  |
| $(La/Nd)_{ch}$ | 5.5 ± 3.9   | 5.4 ± 2.5    | 4.23 ± 1.99 | 4.26 ± 2.29  | 3.01 ± 0.89 | 2.89 ± 0.61  |
| Ce/Ce*         | 0.35 ± 0.22 | 1.02 ± 0.18  | 0.61 ± 0.13 | 1.03 ± 0.15  | 0.66 ± 0.09 | 0.94 ± 0.16  |
| Nbre analyse   | 14          | 8            | 11          | 14           | 4           | 11           |

**Tableau V-14:** Concentration en TR des crandallites à anomalies négatives en Ce (Ce anomal), et des crandallites non anormaliques (Ce non anomal), dans les différents types de minerais. Symboles: Apat = minerai apatitique, CrFe = minerai crandallitique riche en fer, CrAl = minerai crandallitique riche en Al.

## C- Résultats des attaques acides séquentielles

### a- Les minéraux résiduels

Les attaques acides séquentielles ont été réalisées sur des grains séparés d'apatite et de pyrochlore. Ces deux minéraux, et dans une moindre mesure le zircon, représentent les principales phases résiduelles porteuses de TR.

#### a<sub>1</sub>- L'apatite altérée

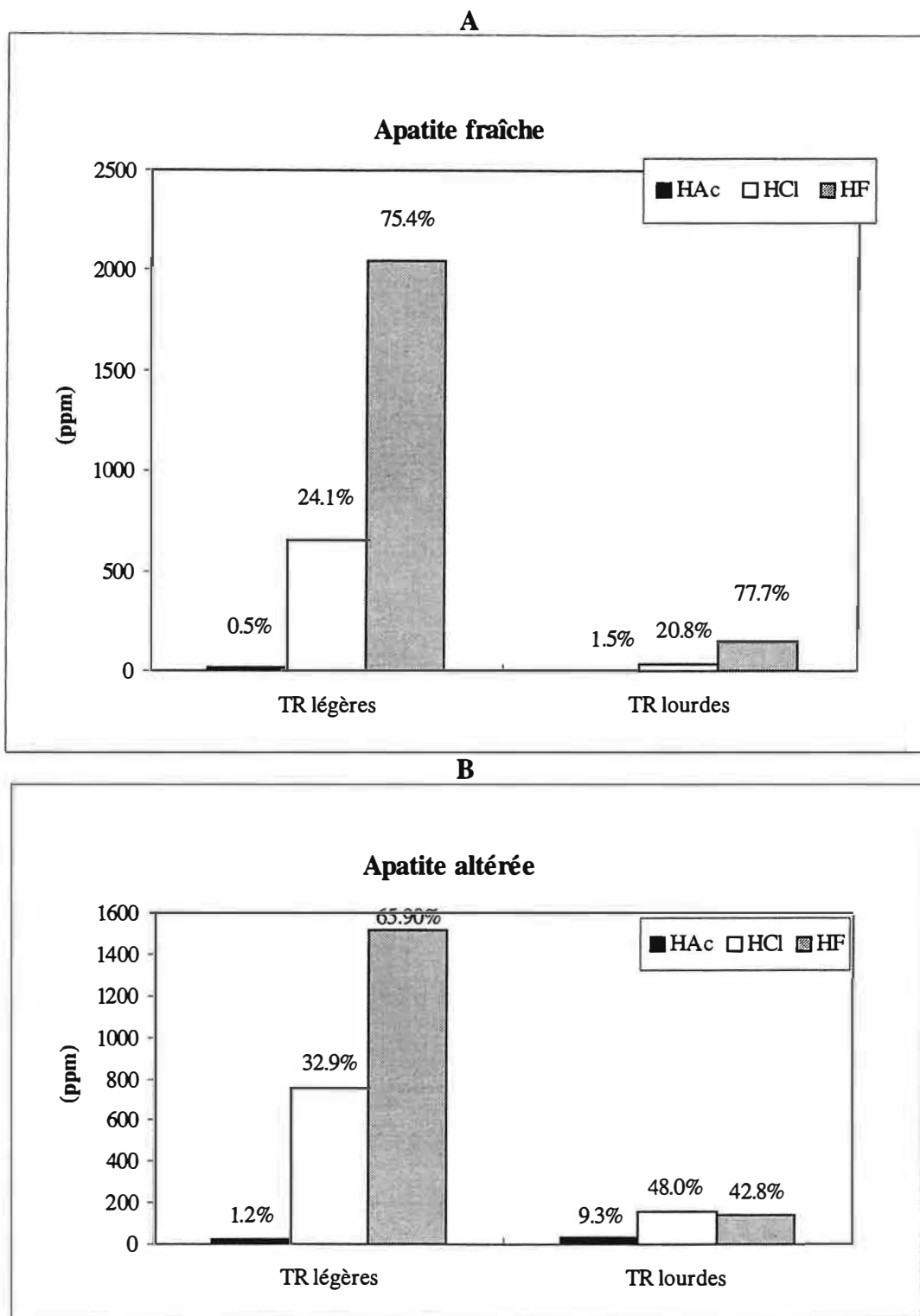
Les concentrations en TR extractibles augmentent de l'attaque à HAC à l'attaque à HF+HNO<sub>3</sub> (**tableau V-15**). Dans l'apatite altérée, les TR libérées par HAC sont 2.4 fois supérieures à celles libérées dans l'apatite fraîche. Dans les trois lessivats, aucune anomalie en Ce et/ou Eu n'est observée.



| Minéral               | APYR | APYR | APYR    | AAPAT | AAPAT  | AAPAT   |
|-----------------------|------|------|---------|-------|--------|---------|
| Attaque               | HAc  | HCl  | HF      | HAc   | HCl    | HF      |
| La                    | 0.09 | 0.11 | 734.70  | 4.16  | 127.75 | 262.93  |
| Ce                    | 0.21 | 0.26 | 1701.53 | 10.98 | 366.75 | 706.90  |
| Pr                    | 0.02 | 0.03 | 155.94  | 1.82  | 44.74  | 92.08   |
| Nd                    | 0.09 | 0.13 | 450.49  | 8.04  | 178.85 | 378.98  |
| Sm                    | 0.01 | 0.01 | 50.39   | 1.90  | 29.19  | 57.15   |
| Eu                    | 0.00 | 0.00 | 12.33   | 0.74  | 8.51   | 16.22   |
| Gd                    | 0.01 | 0.02 | 34.21   | 2.48  | 29.99  | 56.11   |
| Tb                    | 0.00 | 0.00 | 4.62    | 0.40  | 3.57   | 5.25    |
| Dy                    | 0.01 | 0.04 | 26.32   | 2.54  | 16.29  | 19.10   |
| Ho                    | 0.00 | 0.02 | 6.63    | 0.61  | 3.29   | 2.76    |
| Er                    | 0.01 | 0.09 | 13.66   | 2.04  | 9.95   | 6.54    |
| Tm                    | 0.00 | 0.02 | 2.77    | 0.31  | 1.45   | 0.60    |
| Yb                    | 0.02 | 0.15 | 16.09   | 2.19  | 10.38  | 2.99    |
| Lu                    | 0.01 | 0.03 | 2.92    | 0.38  | 1.68   | 0.46    |
| ΣREE                  | 0.47 | 0.92 | 3212.59 | 38.58 | 832.39 | 1608.07 |
| La/Yb                 | 5.66 | 0.73 | 45.65   | 1.89  | 12.30  | 88.03   |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 3.89 | 0.5  | 31.45   | 1.30  | 8.46   | 60.56   |
| Ce*                   | 1.09 | 1.06 | 1.28    | 0.99  | 1.20   | 1.12    |
| Eu*                   | 0.86 | 0.73 | 0.86    | 0.98  | 0.83   | 0.83    |
| Y                     | 0.08 | 0.70 | 187.23  | 20.23 | 84.79  | 50.18   |

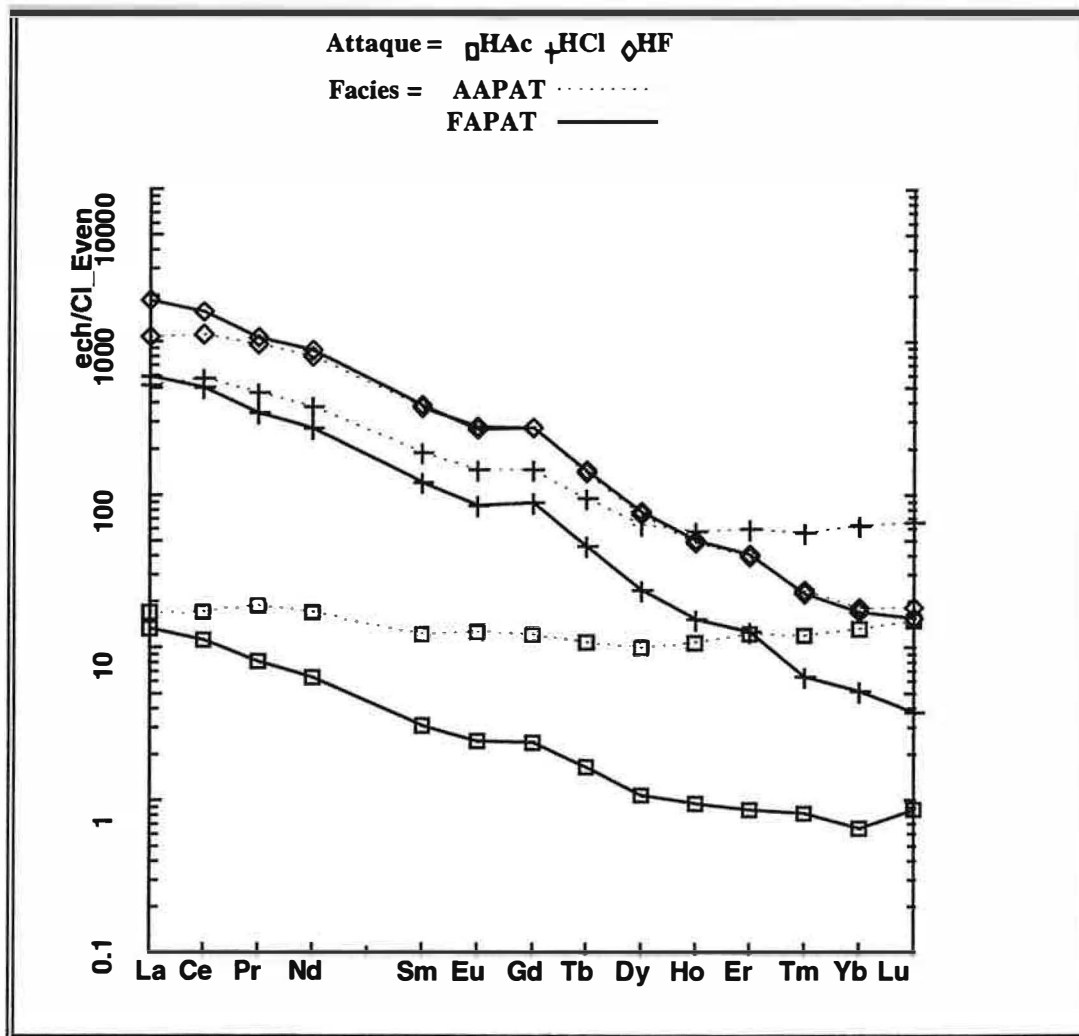
**Tableau V-15:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl) et à l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) du pyrochlore altéré (APYR), et de l'apatite altérée.

La **figure V-33**, montre les concentrations en TR légères et TR lourdes dans les lessivats à HAc, à HCl et les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> de l'apatite fraîche (A) et de l'apatite altérée (B). On peut noter que les quantités de TR libérées par les attaques à HAc et à HCl sont plus importantes dans le cas de l'apatite altérée par rapport à l'apatite fraîche, cette tendance est beaucoup plus marquée pour les TR lourdes. En effet, les TR légères libérées par l'attaque à HAc de l'apatite fraîche, ne représentant que 0.5% du total des TR légères extractibles, passent à 1.2% dans le cas de l'apatite altérée ; alors que le pourcentage des TR lourdes a été multiplié par 6. Dans le cas de l'apatite fraîche, la plupart des TR lourdes est libérée par HF+HNO<sub>3</sub>, tandis que pour l'apatite altérée, le maximum de TR lourdes est extrait par HCl.



**Figure V-33:** Concentrations en TR légères et TR lourdes dans les lessivats à HAc, à HCl et dans le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> (HF) de l'apatite fraîche (A) et l'apatite altérée (B).

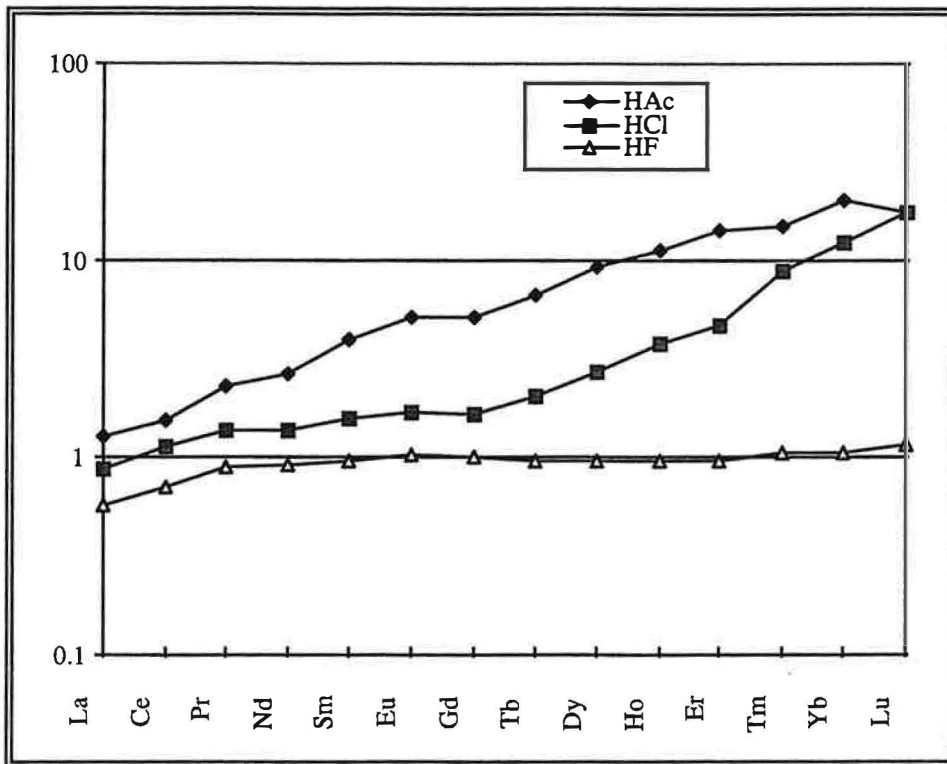
Normalisés aux chondrites, les spectres de TR des lessivats de l'apatite altérée (**figure V-34**) montrent un fractionnement de TR légères par rapport aux lourdes moins important que celui de l'apatite fraîche. Cette baisse du fractionnement de TR est particulièrement visible dans les lessivats à HAc et à HCl avec des rapports  $(La/Yb)_{ch}$ , respectivement de 1.3 et 8.5 (**tableau V-15**). Ces mêmes rapports sont de 20.7 et 117.6 dans l'apatite fraîche.



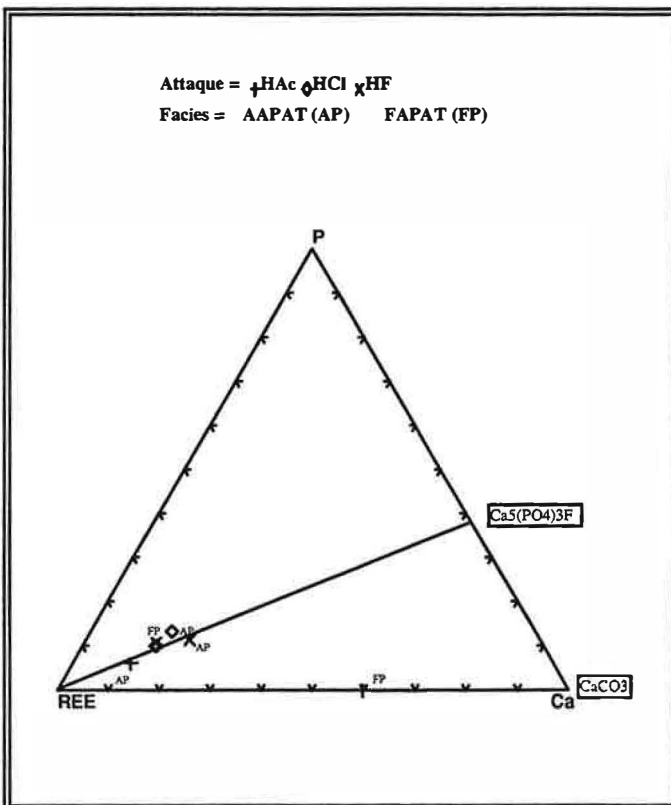
**Figure V-34:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). AAPAT = apatite altérée, FAPAT = apatite fraîche.

La **figure V-35** montre les spectres de TR des lessivats de l'apatite altérée normalisés aux lessivats correspondant de l'apatite fraîche. Les spectres des lessivats à HAc et à HCl montrent un enrichissement en TR. Comme l'indiquent leurs formes pentées vers la gauche, l'enrichissement est le plus marqué pour les TR lourdes qui peuvent être 20 fois supérieures à ceux de l'apatite fraîche. Pour le résidu à HF+HNO<sub>3</sub>, hormis un faible appauvrissement en TR légères, aucune variation notable en TR n'est observée.

Le diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) de la **figure V-36** montre que la dissolution de l'apatite altérée débute dès l'attaque à HAc, alors qu'à ce stade, pour l'apatite fraîche, seules les inclusions calcitiques étaient solubilisées.



**Figure V-35:** Spectres de TR des différents lessivats de l'apatite altérée normalisés à leur lessivats équivalents dans l'apatite fraîche. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HF.= lessivat obtenu après attaque au mélange acide fluorhydrique- acide nitrique.

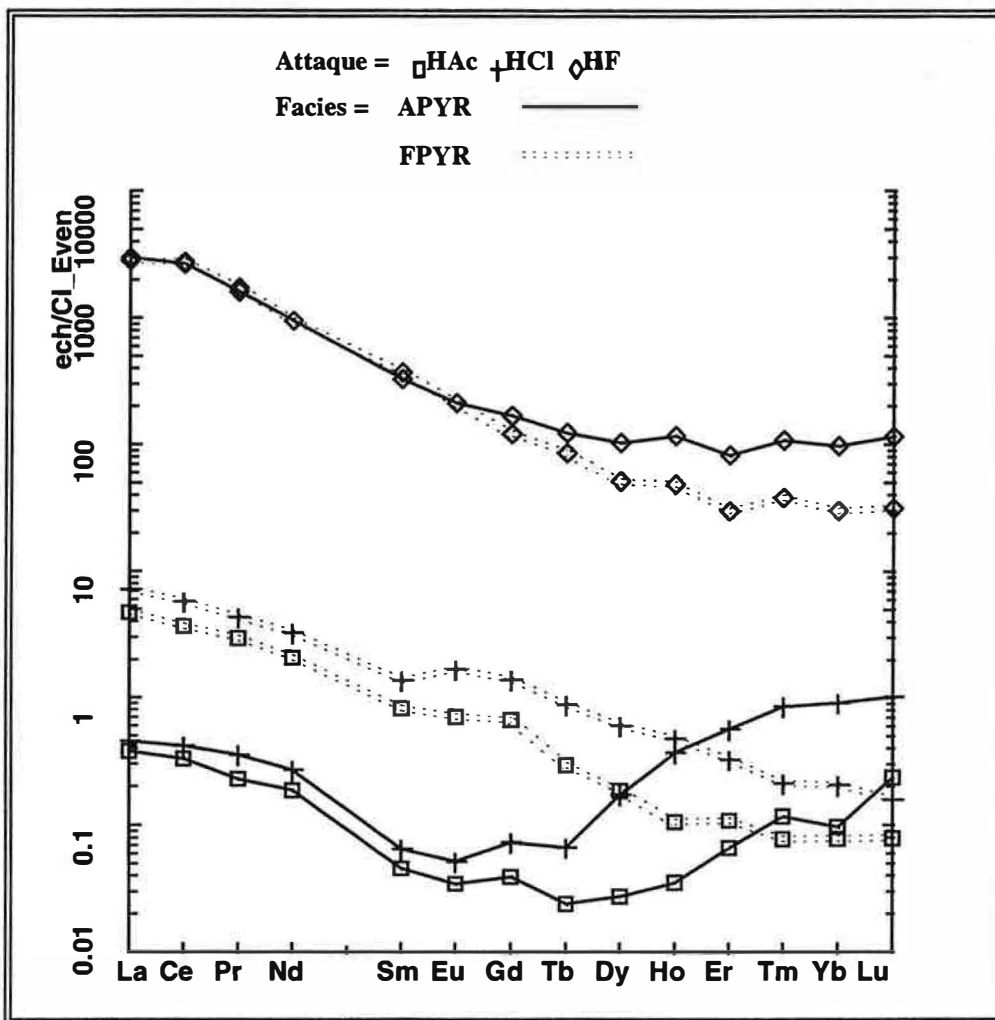


**Figure V-36:** Diagramme triangulaire REE-P-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats de l'apatite altérée. A titre comparatif, les compositions des lessivats de l'apatite fraîche sont également reportées.

## a<sub>2</sub>- Le pyrochlore altéré

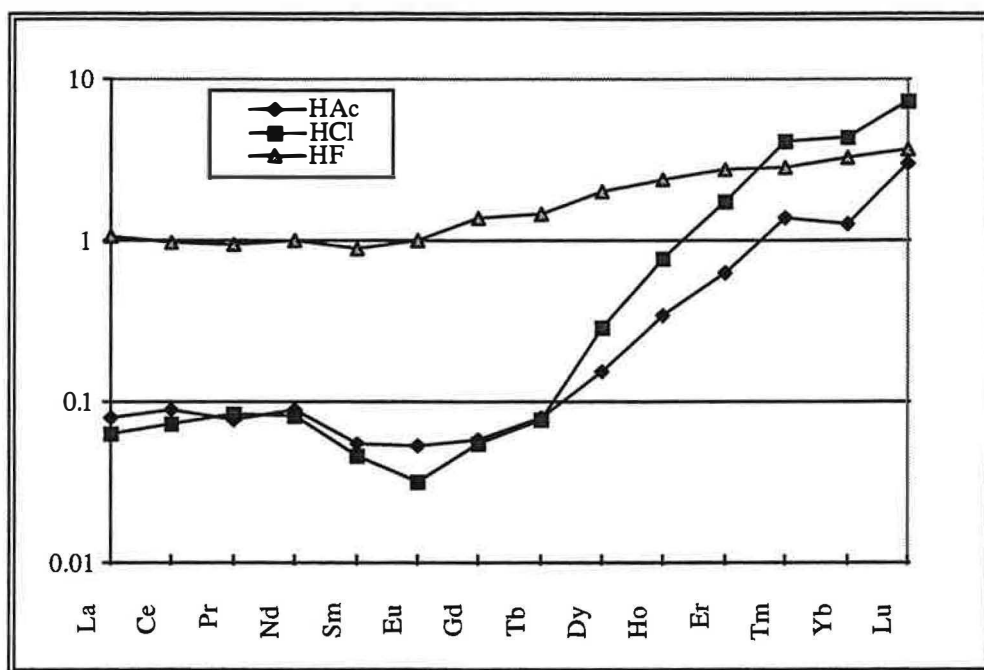
Dans le pyrochlore altéré, le total de TR (3214 ppm) libérées par les différentes attaques acides (**tableau V-15**) est du même ordre de grandeur que celui (3205 ppm) du pyrochlore frais. Aussi bien pour le pyrochlore frais que pour le pyrochlore altéré, les fortes concentrations en TR ne sont notées que dans les résidus à HF+HNO<sub>3</sub>. En effet, les faibles concentrations en TR observées dans les lessivats à HAc et à HCl, suggèrent une solubilisation limitée des pyrochlores à ces deux stades d'attaques acides.

Les spectres de TR des lessivats du pyrochlore altéré normalisés aux chondrites sont présentés sur la **figure V-37**. Les spectres des lessivats à HAc et à HCl présentent une forme concave (concavité tournée vers le haut), traduisant des faibles concentrations en TR intermédiaires. Le spectre du résidu à HF+HNO<sub>3</sub> montre un enrichissement en TR légères et intermédiaires par rapport au TR lourdes. Avec un rapport  $(La/Yb)_{ch}$  de 31, le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> du pyrochlore altéré est plus enrichi en TR lourdes que son équivalent du pyrochlore frais  $[(La/Yb)_{ch} = 96]$ .



**Figure V-37:** Spectres de TR des lessivats à HAc, à HCl et à HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites (Evensen et al., 1978). APYR = pyrochlore altéré, FPYR = pyrochlore frais.

La figure V-38 montre les spectres de TR des lessivats du pyrochlore altéré normalisés à leurs équivalents du pyrochlore frais. Les spectres à HAc et à HCl montrent un appauvrissement en TR (à l'exception de Tm, Yb et Lu pour le lessivat à HAc ; Er, Tm, Yb et Lu pour le lessivat à HCl) qui serait corrélé à l'absence d'inclusions solides de calcite et d'apatite dans le pyrochlore altéré. Cet appauvrissement est relativement moins important pour les TR lourdes que pour les TR légères. Les teneurs en ces dernières sont d'environ 10 fois moins importantes que celles du pyrochlore frais.



**Figure V-38:** Spectres de TR des différents lessivats du pyrochlore altéré normalisés à leurs lessivats équivalents du pyrochlore frais. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HF.= lessivat obtenu après attaque au mélange acide fluorhydrique- acide nitrique.

#### b- Les minerais

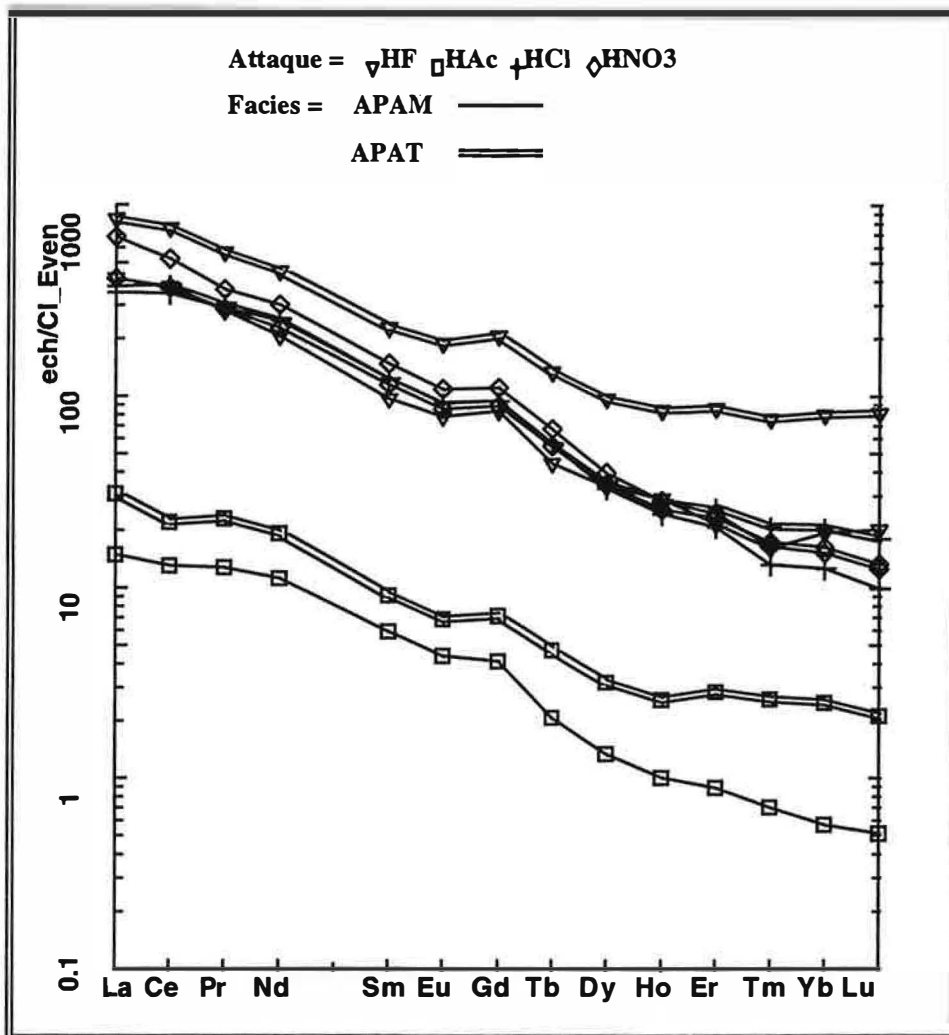
A l'exception des lessivats à HAc, les concentrations en TR (**tableau V-16**) de tous les autres lessivats des minerais apatitiques attestent d'un fort enrichissement par rapport à la sövite fraîche (**tableau V-1**). Dans le minerai apatitique à millisite, la somme de TR extractibles est 2.3 fois plus importante que celle de la sövite. Il en va de même pour le minerai apatitique où le facteur d'enrichissement est de 2.8. La majeure partie de TR est libérée par l'attaque à  $\text{HNO}_3$  dans le cas du minerai apatitique à millisite, alors que dans le minerai apatitique, relativement plus enrichi en zircon, c'est le résidu à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  qui montre les plus fortes teneurs en TR (1112.7 ppm). Dans les deux types de minerais, les plus fortes valeurs du rapport  $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{ch}}$  sont enregistrées dans le lessivat à  $\text{HNO}_3$ . L'extraction de Fe est maximale dans le résidu à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$ .

| Faciès                | APAT  | APAT   | APAT   | APAT    | APAM  | APAM   | APAM   | APAM   |
|-----------------------|-------|--------|--------|---------|-------|--------|--------|--------|
| Attaque               | HAc   | HCl    | HNO3   | HF      | HAc   | HCl    | HNO3   | HF     |
| La                    | 7.54  | 92.03  | 101.27 | 205.75  | 3.63  | 85.21  | 166.14 | 101.66 |
| Ce                    | 13.97 | 244.06 | 235.02 | 482.70  | 8.32  | 220.71 | 333.82 | 238.51 |
| Pr                    | 2.21  | 29.47  | 27.46  | 54.55   | 1.23  | 27.81  | 34.87  | 26.95  |
| Nd                    | 9.11  | 121.96 | 108.37 | 214.95  | 5.31  | 118.09 | 143.12 | 98.20  |
| Sm                    | 1.41  | 19.06  | 17.75  | 35.17   | 0.91  | 19.09  | 22.83  | 14.95  |
| Eu                    | 0.40  | 5.36   | 5.00   | 11.00   | 0.26  | 5.39   | 6.34   | 4.56   |
| Gd                    | 1.46  | 19.44  | 18.26  | 42.47   | 0.85  | 19.43  | 22.65  | 17.19  |
| Tb                    | 0.18  | 2.13   | 2.05   | 5.03    | 0.08  | 2.10   | 2.52   | 1.67   |
| Dy                    | 0.82  | 9.14   | 8.85   | 24.74   | 0.34  | 8.41   | 10.05  | 8.60   |
| Ho                    | 0.15  | 1.63   | 1.45   | 4.80    | 0.06  | 1.38   | 1.61   | 1.65   |
| Er                    | 0.47  | 4.37   | 3.85   | 14.38   | 0.15  | 3.45   | 4.06   | 3.58   |
| Tm                    | 0.07  | 0.54   | 0.44   | 1.95    | 0.02  | 0.34   | 0.42   | 0.41   |
| Yb                    | 0.41  | 3.41   | 2.69   | 13.17   | 0.09  | 2.09   | 2.51   | 3.19   |
| Lu                    | 0.05  | 0.46   | 0.34   | 2.07    | 0.01  | 0.25   | 0.32   | 0.51   |
| ΣREE                  | 38.24 | 553.05 | 532.80 | 1112.73 | 21.25 | 513.75 | 751.25 | 521.66 |
| La/Yb                 | 18.22 | 26.95  | 37.64  | 15.63   | 38.77 | 40.84  | 66.25  | 31.82  |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 12.53 | 18.54  | 25.90  | 10.75   | 26.67 | 28.10  | 45.57  | 21.89  |
| Ce*                   | 0.82  | 1.13   | 1.06   | 1.08    | 0.95  | 1.09   | 0.99   | 1.11   |
| Eu*                   | 0.80  | 0.80   | 0.80   | 0.82    | 0.84  | 0.81   | 0.81   | 0.82   |
| Y                     | 4.39  | 12.00  | 27.81  | 158.66  | 1.50  | 16.56  | 29.99  | 25.15  |

**Tableau V-16:** Concentrations en TR libérées lors des attaques séquentielles à l'acide acétique (HAc), à l'acide chlorhydrique (HCl), à l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), et l'acide fluorhydrique (HF + HNO<sub>3</sub>) du minerai apatitique (APAT), et du minerai apatitique à millisite (APAM).

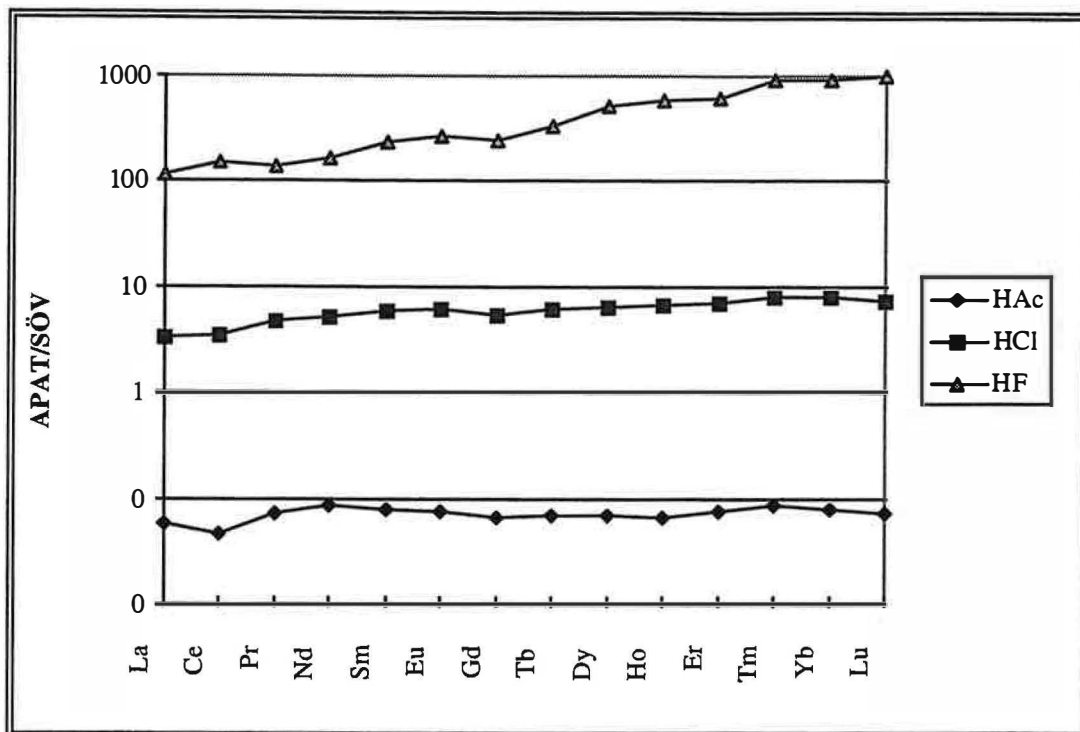
Les spectres de TR normalisés aux chondrites des lessivats obtenus sur les deux types de minerai apatitique (**figure V-39**) se caractérisent par un moindre enrichissement en TR lourdes qu'en TR légères. Aucune anomalie significative en Eu et Ce n'est à noter. En plus des différences quantitatives, les 4 lessivats du minerai apatitique à millisite (qui représente un faciès moins transformé que le minerai apatitique sens strict) ont des rapports (La/Yb)<sub>ch</sub> d'environ 2 fois plus importants que ceux de leurs équivalents du minerai apatitique.



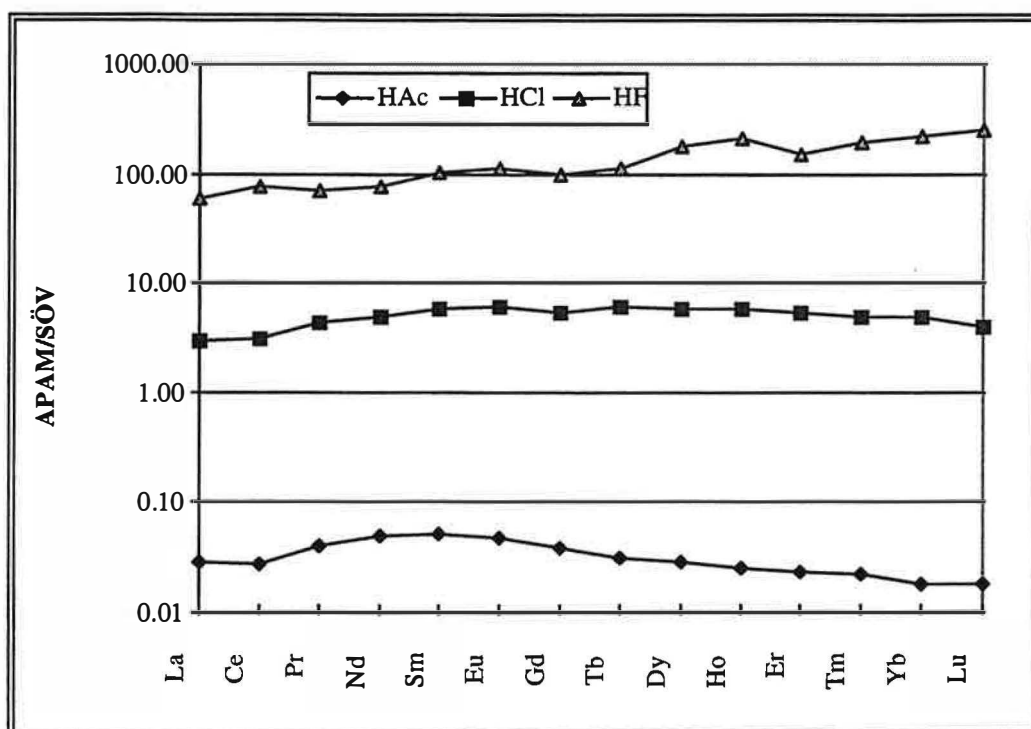


**Figure V-39:** Spectres de TR des lessivats HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> et HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites. APAM = minéral apatitique à millisite, APAT: minéral apatitique.

Les spectres de TR des lessivats à HAc, à HCl et les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> des deux types de minerais apatitiques normalisés à leurs équivalents dans la sövite fraîche (**figure V-40 et V-41**) montrent des formes sub-parallèles. Le lessivat à HAc du minéral apatitique est appauvri en TR (d'un facteur proche de 12) par rapport à son équivalent dans la sövite fraîche. Cet appauvrissement atteint un facteur 80 pour le minéral apatitique à millisite. Les lessivats à HCl et les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> sont enrichis en TR par rapport à la sövite fraîche de référence. Cet enrichissement est plus marqué pour les TR lourdes que pour les TR légères. Les lessivats à HCl montrent un enrichissement d'un facteur 5 à 9, alors que ce facteur peut être proche de 1000 pour les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> (cas du minéral apatitique).



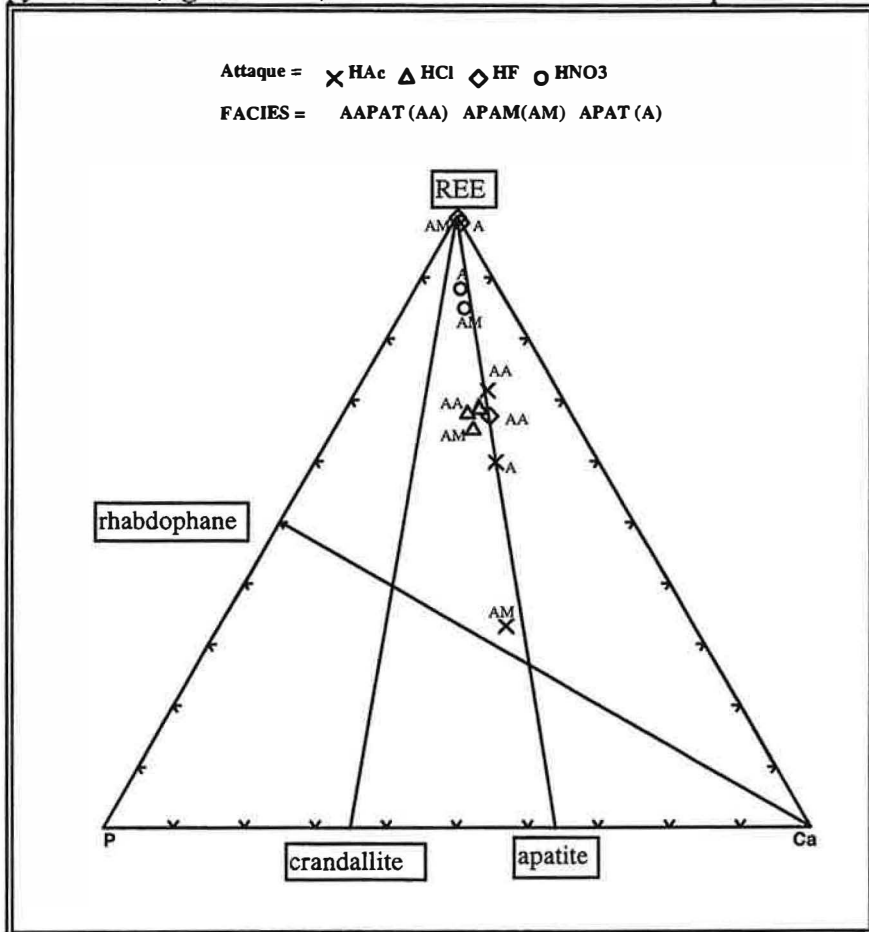
**Figure V-40:** Spectres de TR des différents lessivats du minerai apatitique normalisés aux lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.



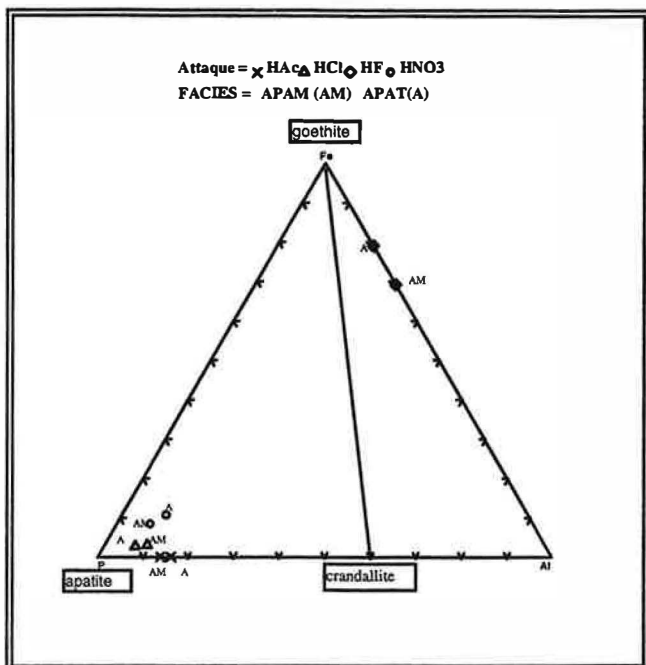
**Figure V-41:** Spectres de TR des différents lessivats du minerai apatitique à millisite normalisés aux lessivats équivalents dans la sövite fraîche de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.

La nature des phases minérales dissoutes au cours des 4 étapes d'attaque acide est appréhendée par les diagrammes triangulaires des **figures (V-42, V-43 et V-44)**.

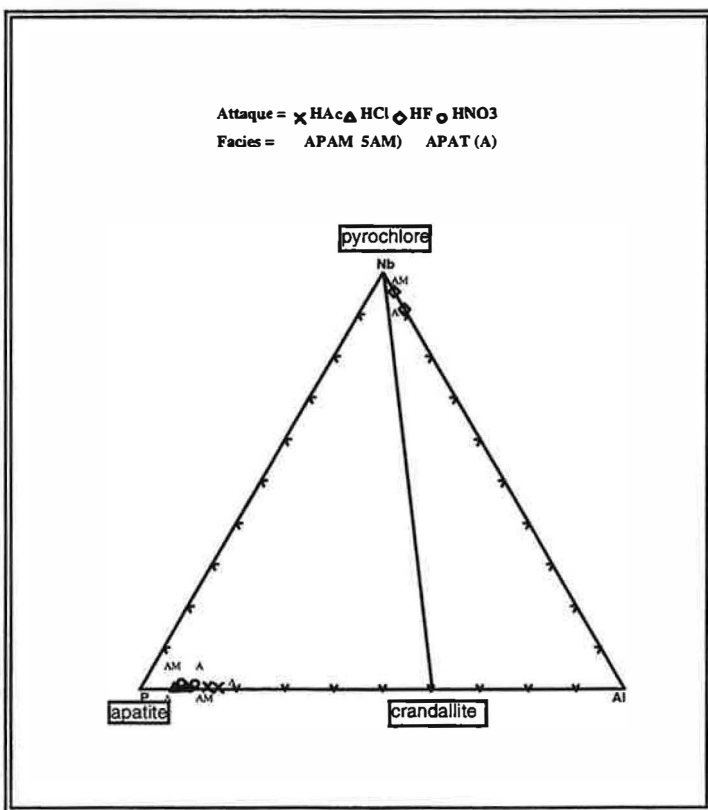
La composition chimique du lessivat à HAc reflèterait la dissolution de l'apatite associée à celle de la crandallite (**figure V-43**). Du fait des faibles quantités de crandallite dans les minerais apatitiques, les points représentatifs des lessivats à HAc sont plus proches du pôle apatite que du pôle crandallite. La dissolution du rhabdophane serait plus marquée dans le cas du minerai apatitique à millisite (**figure V-42**). Les lessivats à HCl, légèrement plus enrichi en Fe, correspondrait à la continuité de la dissolution de l'apatite ( $\pm$  crandallite  $\pm$  rhabdophane) avec un début d'attaque des oxydes de fer (**figure V-43**). La dissolution des oxydes de fer s'accroît au cours de l'attaque à HNO<sub>3</sub>, à laquelle vient s'ajouter l'attaque partielle du pyrochlore. Le lessivat à HF porte essentiellement la signature du pyrochlore (**figure V-44**) avec une contribution  $\pm$  marquée du zircon et de minéraux silicatés.



**Figure V-42:** Diagramme triangulaire P-REE--Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats du minerai apatitique et du minerai apatitique à millisite. Les points représentatifs des lessivats de l'apatite altérée sont donnés pour comparaison. HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> représentent respectivement les lessivats obtenus après attaque à l'acide acétique, à l'acide chlorhydrique et à l'acide nitrique. HF correspond au résidu à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.



**Figure V-43:** Diagramme triangulaire P-Fe-Al (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral apatitique (APAT) et du minéral apatitique à millsite (APAM). Mêmes symboles que dans la figure précédente.



**Figure V-44:** Diagramme triangulaire P-Nb-Al (en proportions atomiques) des différents lessivats du minéral apatitique (APAT) et du minéral apatitique à millsite (APAM). Mêmes symboles que dans la figure précédente.

## 2- LES TERRES RARES DANS LES STADES EVOLUES DE L'ALTERATION SUPERGENE (Minerais crandallitiques)

### A- Examens microscopiques

Les minerais crandallitiques soumis à un examen microscopique (MEB), se révèlent constitués majoritairement de crandallite intimement associée à des oxydes de fer. Cette association crandallite-oxyde de fer, à laquelle vient s'ajouter en quantité variable de la nacrite, forme une matrice très poreuse. Un autre fait marquant est l'absence totale d'apatite. En plus de la crandallite et du pyrochlore, les phases minérales porteuses de TR sont constituées par de la monazite, du rhabdophane et plus rarement du zircon. Les cristaux de rhabdophane, de taille très réduite (2 à 10  $\mu\text{m}$ ), ne sont nettement visibles qu'en imagerie MEB en mode électrons rétrodiffusés. Ces cristaux sont étroitement liés à la crandallite. On peut ainsi observer des microcristaux nodulaires de rhabdophane disséminés dans des masses crandallitiques (**figure V-28C**). Contrairement aux cristaux de rhabdophane, les monazites se présentent sous forme d'un habitus cristallin plus large (20 à 50  $\mu\text{m}$ ) et se développent indépendamment de la crandallite (**figure V-28B**). Plus rarement, de larges cristaux de zircon peuvent être rencontrés. Ils sont le plus souvent interpénétrés par des microfissures de dissolution, et peuvent montrer un zonage vraisemblablement magmatique en imagerie MEB (**figure IV-12A**).

### B- Analyse chimique des phases minérales porteuses de terres rares

#### a- Les monazites

Les monazites sont rarement rencontrées dans les produits d'altération. Quand elles sont présentes, elles sont sous forme de grains relativement bien conservés. Le bouclage des analyses témoigne de l'état anhydre de ces minéraux. En comparant les spectres de TR normalisés aux chondrites des monazites dans les minerais crandallitiques avec ceux des phases néoformées et ceux des monazites hydrothermales (**figure V-32**), on constate que les monazites dans la latérite présentent un rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  nettement plus faible que celui des monazites hydrothermales. En se basant sur ce rapport, deux types de monazites peuvent être identifiés, une monazite avec un rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  de 96 intermédiaire entre celui des phases néoformées et des monazites hydrothermales (**tableau V-17**) et une monazite avec un rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  très proche de celui des phases secondaires et de celui de l'apatite et du pyrochlore altérés (**tableau V-12**).

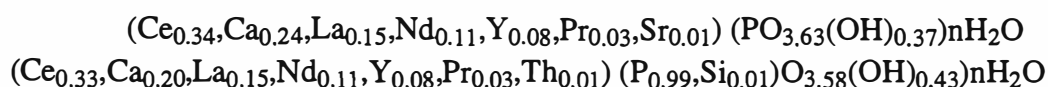
| Minéral<br>Faciès                  | Rhab<br>Apat | Rhab<br>CrAl | Rhab<br>CrFe | MonaF<br>Bef | Mona2<br>CrAl | Mona2<br>CrFe | Mona1<br>CrFe |
|------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|
| La                                 | 93196.00     | 94305.00     | 89359.00     | 175919.00    | 100000.00     | 108000.00     | 148500.00     |
| Ce                                 | 191000.00    | 209000.00    | 196000.00    | 278676.00    | 223000.00     | 235000.00     | 261750.00     |
| Nd                                 | 75014.00     | 70985.00     | 67984.00     | 80411.00     | 79215.00      | 78101.00      | 91861.00      |
| Sm                                 | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 4630.00      | 0.00          | 0.00          | 15628.00      |
| Gd                                 | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.00          | 10215.00      |
| Dy                                 | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00         | 0.00          | 0.00          | 0.00          |
| Y                                  | 29370.00     | 31496.00     | 29370.00     | 121.00       | 28740.00      | 24961.00      | 10335.00      |
| $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$ | 21.29        | 20.09        | 20.41        | 9754.64      | 23.35         | 29.03         | 96.41         |

**Tableau V-17:** Analyses de TR (microsonde) représentatives des monazites du minerai crandallitique riche en Fe (CrFE) et du minerai crandallitique riche en Al (CrAl). A titre comparatif des analyses représentatives du rhabdophane et de la monazite hydrothermale (Bef = béforsite) sont également reportées.

## b- Les phases néoformées

### b<sub>1</sub>- Le rhabdophane

Les analyses à la microsonde ne montrent pas de différence significative entre les rhabdophanes du minerai apatitique et ceux des minerais crandallitiques (**tableau V-17**). Les formules structurales moyennes du rhabdophane-(Ce) dans le minerai crandallitique alumineux et le minerai crandallitique ferrique peuvent s'écrire sous les formes suivantes:



### b<sub>2</sub>- La crandallite

Les analyses de TR (à la microsonde) effectuées sur les crandallites des minéraux crandallitiques sont reportées dans le **tableau V-14**. Les rapports  $(\text{La}/\text{Nd})_{\text{ch}}$  de ces crandallites suggèrent un fractionnement entre TR légères et TR lourdes moins important que dans le cas des crandallites du minerai apatitique. Il faut noter aussi l'atténuation de l'anomalie négative en Ce qui est 2 fois moins importante dans les crandallites des minerais crandallitiques que dans les crandallites du minerai apatitique.

## C- Résultats des attaques acides séquentielles

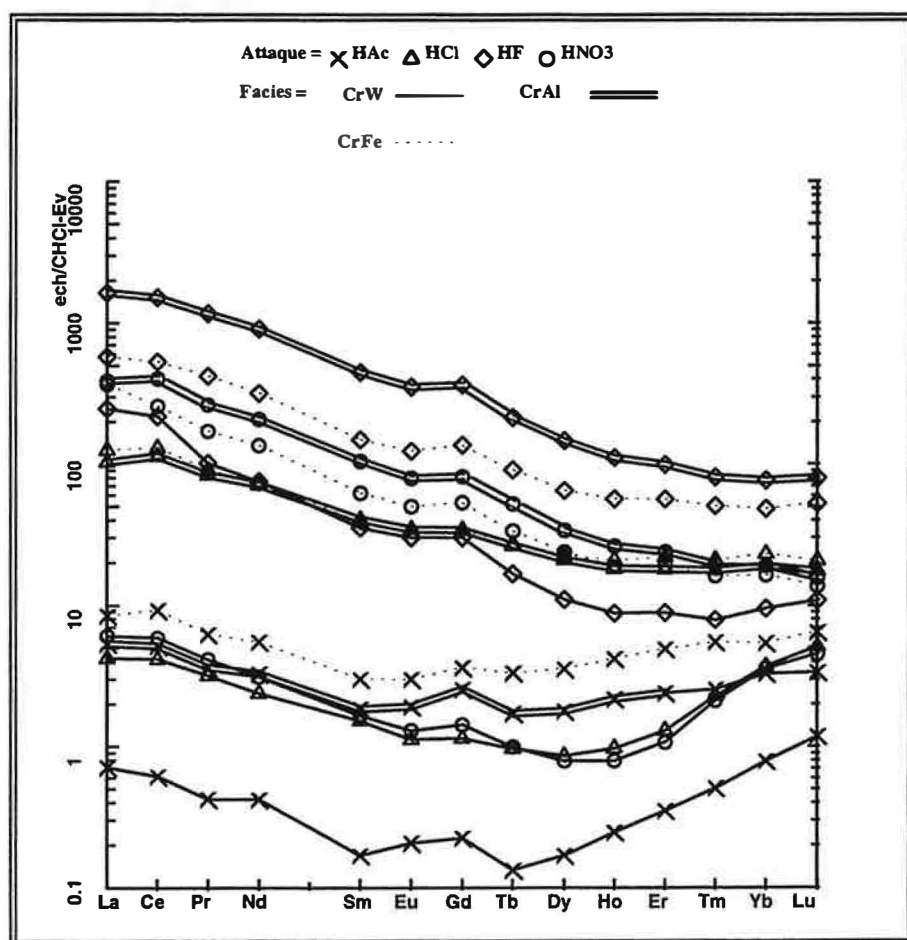
Les TR extractibles sont de plus en plus concentrées dans les lessivats à HAc jusqu'à ceux à HF+HNO<sub>3</sub> (**tableau V-18**). Le minerai crandallitique riche en Al présente la plus forte teneur en TR lessivables (2867 ppm), alors que la plus faible teneur (281 ppm) est obtenue suite à l'attaque de l'échantillon crandallitique à wavellite.

| Faciès                | CrAl | CrAl   | CrAl             | CrAl   | CrW  | CrW  | CrW              | CrW    | CrFe  | CrFe   | CrFe             | CrFe   |
|-----------------------|------|--------|------------------|--------|------|------|------------------|--------|-------|--------|------------------|--------|
| Attaque               | HAc  | HCl    | HNO <sub>3</sub> | HF     | HAc  | HCl  | HNO <sub>3</sub> | HF     | HAc   | HCl    | HNO <sub>3</sub> | HF     |
| La                    | 1.31 | 25.15  | 94.92            | 401.52 | 0.17 | 1.03 | 1.48             | 60.12  | 2.07  | 30.58  | 90.01            | 141.14 |
| Ce                    | 3.28 | 72.26  | 257.29           | 964.96 | 0.39 | 2.64 | 3.75             | 138.17 | 5.89  | 83.10  | 164.13           | 338.09 |
| Pr                    | 0.35 | 8.05   | 25.28            | 112.98 | 0.04 | 0.31 | 0.40             | 9.79   | 0.60  | 8.71   | 16.39            | 40.51  |
| Nd                    | 1.55 | 33.76  | 97.97            | 429.60 | 0.20 | 1.13 | 1.48             | 35.54  | 2.60  | 35.12  | 64.32            | 150.72 |
| Sm                    | 0.28 | 6.21   | 16.13            | 68.85  | 0.03 | 0.23 | 0.25             | 5.44   | 0.46  | 6.02   | 9.57             | 22.81  |
| Eu                    | 0.11 | 1.99   | 4.59             | 20.28  | 0.01 | 0.06 | 0.08             | 1.74   | 0.17  | 1.86   | 2.89             | 7.11   |
| Gd                    | 0.52 | 6.95   | 16.64            | 73.97  | 0.05 | 0.23 | 0.29             | 6.14   | 0.74  | 6.93   | 10.88            | 27.81  |
| Tb                    | 0.06 | 0.99   | 1.96             | 7.96   | 0.00 | 0.04 | 0.04             | 0.63   | 0.12  | 1.01   | 1.25             | 3.39   |
| Dy                    | 0.45 | 5.33   | 8.59             | 37.01  | 0.04 | 0.22 | 0.20             | 2.80   | 0.90  | 5.73   | 6.06             | 16.36  |
| Ho                    | 0.12 | 1.03   | 1.48             | 6.25   | 0.01 | 0.06 | 0.05             | 0.50   | 0.24  | 1.18   | 1.07             | 3.19   |
| Er                    | 0.40 | 2.99   | 3.97             | 16.41  | 0.06 | 0.22 | 0.18             | 1.47   | 0.81  | 3.62   | 3.19             | 9.31   |
| Tm                    | 0.07 | 0.45   | 0.50             | 2.06   | 0.01 | 0.06 | 0.05             | 0.20   | 0.14  | 0.54   | 0.41             | 1.29   |
| Yb                    | 0.54 | 3.12   | 3.15             | 12.57  | 0.13 | 0.61 | 0.59             | 1.57   | 0.89  | 3.80   | 2.70             | 7.95   |
| Lu                    | 0.08 | 0.44   | 0.40             | 2.01   | 0.03 | 0.13 | 0.12             | 0.27   | 0.16  | 0.53   | 0.35             | 1.33   |
| ΣREE                  | 9.14 | 168.73 | 532.86           | 2156.4 | 1.18 | 6.95 | 8.94             | 264.37 | 15.80 | 188.72 | 373.23           | 771.01 |
| La/Yb                 | 2.42 | 8.05   | 30.12            | 31.94  | 1.34 | 1.69 | 2.52             | 38.22  | 2.32  | 8.06   | 33.34            | 17.75  |
| (La/Yb) <sub>ch</sub> | 1.67 | 5.54   | 20.72            | 21.97  | 0.92 | 1.16 | 1.73             | 26.29  | 1.60  | 5.54   | 22.93            | 12.21  |
| Ce*                   | 1.11 | 1.22   | 1.26             | 1.10   | 1.01 | 1.17 | 1.19             | 1.28   | 1.24  | 1.22   | 0.96             | 1.10   |
| Eu*                   | 0.83 | 0.87   | 0.81             | 0.82   | 0.99 | 0.80 | 0.80             | 0.87   | 0.86  | 0.83   | 0.82             | 0.81   |
| Y                     | 4.70 | 19.81  | 27.04            | 110.85 | 0.86 | 1.29 | 1.31             | 10.35  | 10.01 | 24.79  | 23.45            | 66.14  |

**Tableau V-18:** concentrations (ppm) en TR libérées lors des attaques séquentielles acides du minerai crandallitique riche en Al (CrAl), du minerai crandallitique riche en Fe (CrFe) et du minerai crandallitique à wavellite (CrW).

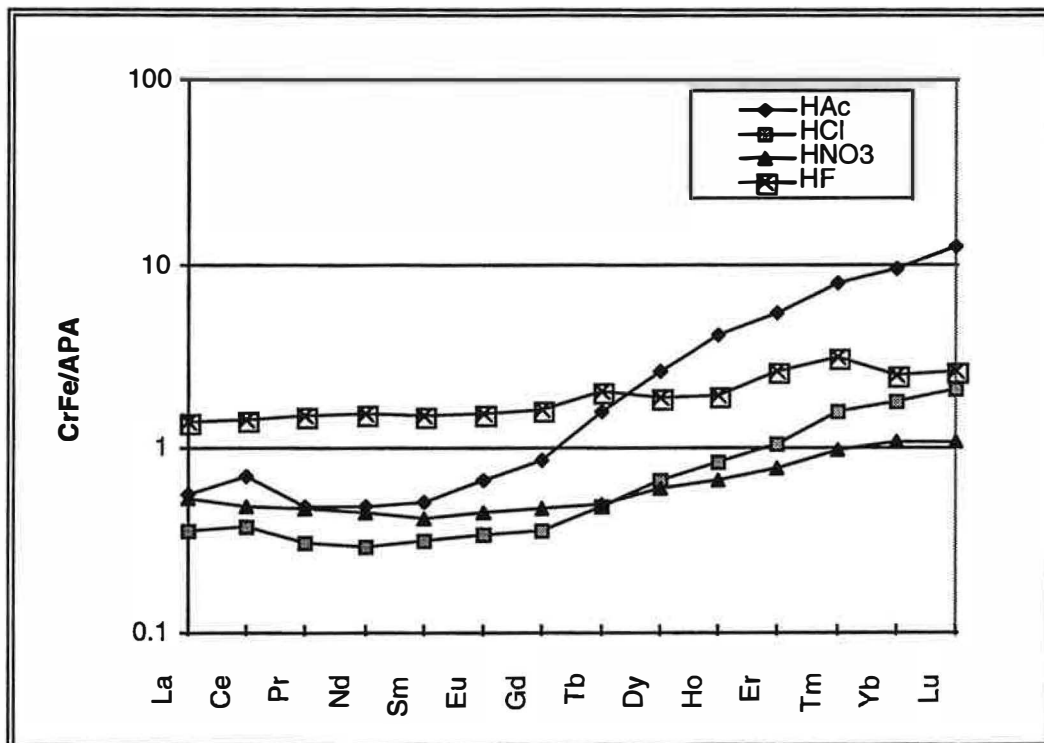
En dehors des variations quantitatives, les spectres de TR normalisés aux chondrites des lessivats obtenus sur le minéral crandallitique riche en Fe et le minéral crandallitique riche en Al présentent des formes identiques (**figure V-45**). En effet, la forme pentée des lessivats à HCl, à HNO<sub>3</sub> et du résidu à HF+HNO<sub>3</sub> traduit un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes. Par contre, les lessivats à HAc, de formes légèrement concaves (concavité tournée vers le haut) suggèrent un faible appauvrissement en TR intermédiaires par rapport aux TR légères et TR lourdes avec des rapports (La/Yb)<sub>ch</sub> de l'ordre de 1.6.

Dans le cas du minéral crandallitique à wavellite, seul le résidu après mise en solution HF+HNO<sub>3</sub> possède un spectre de TR à allure pentée avec un enrichissement en TR légères par rapport aux TR lourdes. Les lessivats à HAc, à HCl et à HNO<sub>3</sub> ont des formes concaves (concavité tournée vers le haut). Ces lessivats ont les plus faibles rapports (La/Yb)<sub>ch</sub>, avec une valeur de 0.92 dans le lessivat à HAc. Aucune anomalie significative en Ce et/ou Eu n'a été observée dans les différents lessivats.



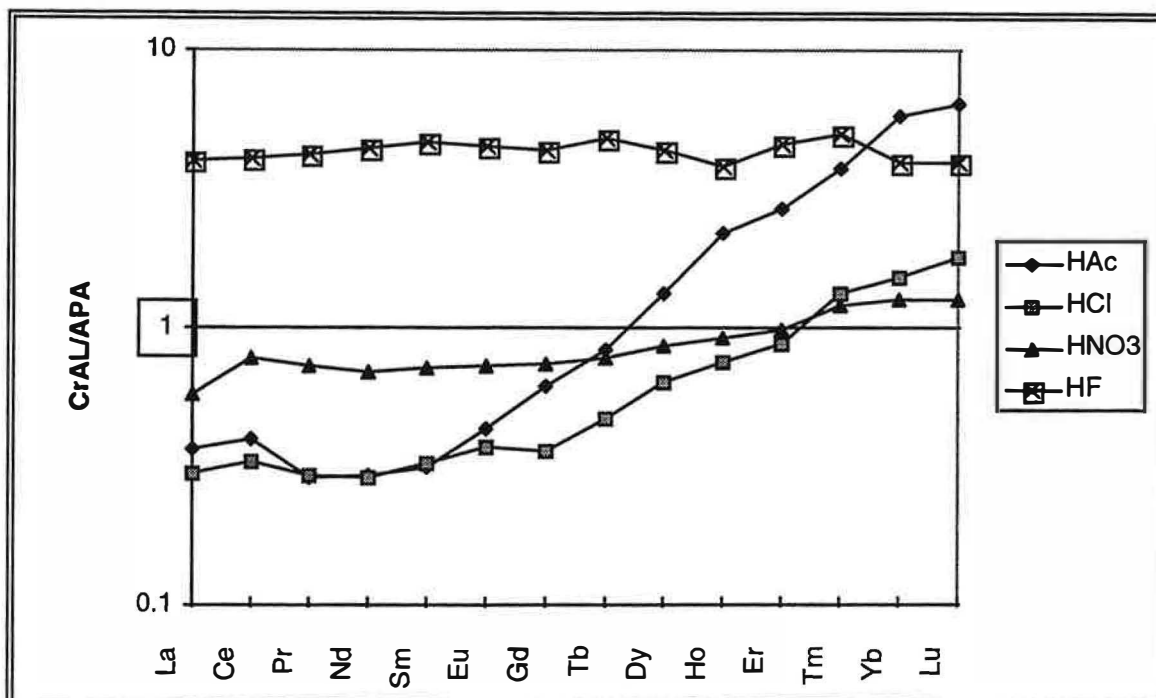
**Figure V-45:** Spectres de TR des lessivats à HAc, à HCl, à HNO<sub>3</sub> et les résidus à HF+HNO<sub>3</sub> normalisés aux chondrites. CrFe = minéral crandallitique riche en Fe, CrAl = minéral crandallitique riche en Al, CrW = minéral crandallitique à wavellite.

Les spectres de TR des minerais crandallitiques normalisés au minerai apatitique de référence sont présentés dans les **figures V-46, V-47 et V-48**. Pour les minerais crandallitiques riches en Fe et Al, les spectres des lessivats à HAc, à HCl et à HNO<sub>3</sub> montrent un faible appauvrissement en TR légères et un enrichissement en TR lourdes. Cet enrichissement est le plus marqué dans les lessivats à HAc. Le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> du minerai crandallitique riche en Al montre un enrichissement en TR (facteur d'enrichissement proche de 5) sans aucun fractionnement notable entre TR légères et TR lourdes. Le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> du minerai crandallitique riche en Fe a un enrichissement en TR avec un faible fractionnement entre TR légères et TR lourdes. En effet, le facteur d'enrichissement en TR légères est de l'ordre de 1.5, alors qu'il est voisin de 2.3 pour les TR lourdes.



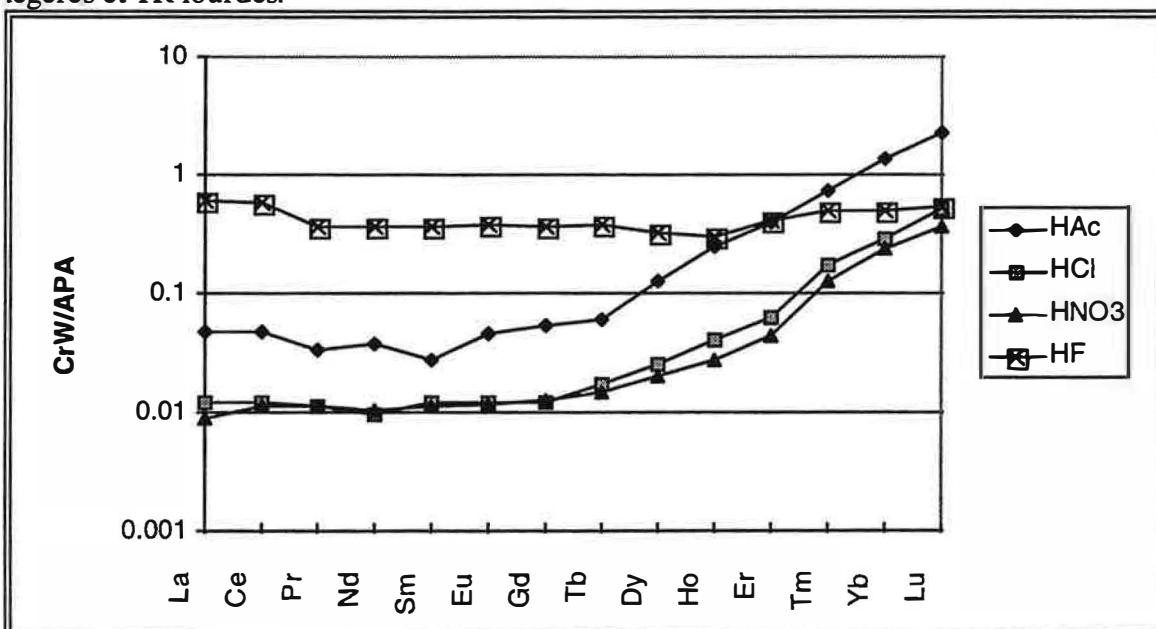
**Figure V-46:** Spectres de TR des différents lessivats du minerai crandallitique riche en Fe normalisés aux lessivats équivalents dans le minerai apatitique de référence. Symboles: HAc = lessivat obtenu après attaque à l'acide acétique, HCl = lessivat obtenu après attaque à l'acide chlorhydrique, HNO<sub>3</sub> = lessivat obtenu après attaque à l'acide nitrique et HF = lessivat obtenu après attaque à l'acide fluorhydrique + acide nitrique.





**Figure V-47:** Spectres de TR des différents lessivats du minerai crandallitique riche en Al normalisés aux lessivats équivalents dans le minerai apatitique de référence. Mêmes symboles que la figure précédente.

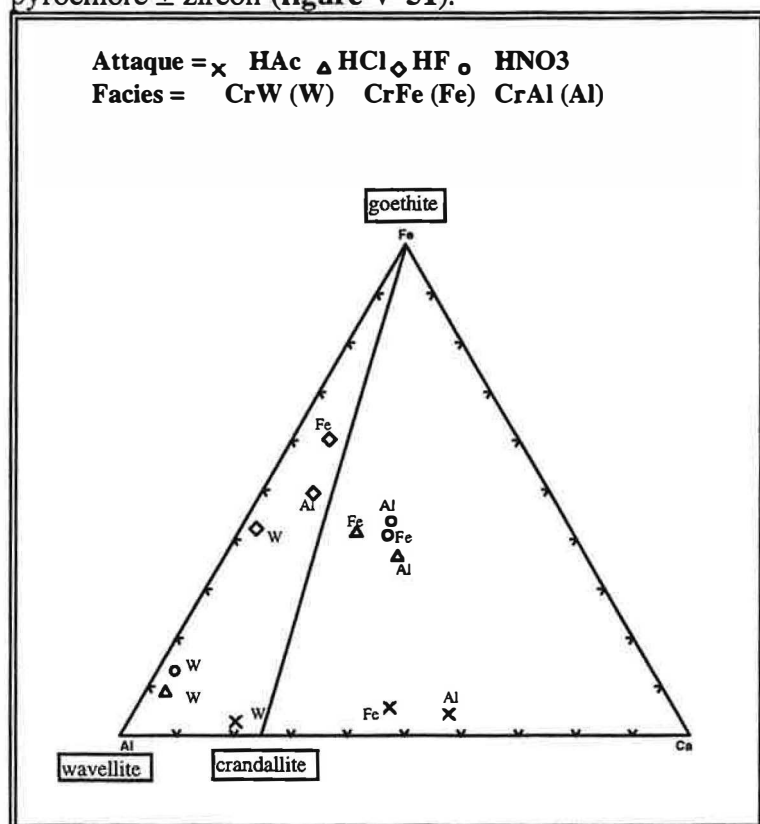
Tous les spectres des lessivats du minerai crandallitique à wavellite présentent un appauvrissement en TR (figure V-48). Les lessivats à HAc, à HCl et à HNO<sub>3</sub> montrent un fractionnement entre TR légères et TR lourdes avec un enrichissement progressif depuis La jusqu'à Lu. Le lessivat à HAc est le moins appauvri en TR (Yb et Lu sont légèrement enrichis). Le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> est en moyenne 2.4 fois moins riche en TR que le minerai apatitique de référence. Le spectre de ce résidu ne montre pas de fractionnement entre TR légères et TR lourdes.



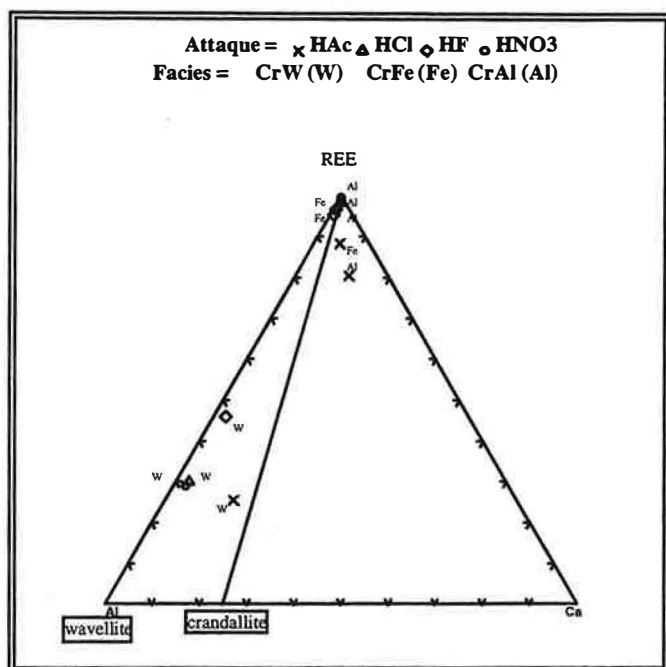
**Figure V-48:** Spectres de TR des différents lessivats du minerai crandallitique à wavellite normalisés aux lessivats équivalents dans le minerai apatitique de référence. Mêmes symboles que la figure précédente.

Les **figures V-49, V-50 et V-51** caractérisent les principaux minéraux dissouts lors des différentes étapes des attaques acides. Hormis des variations quantitatives, des points communs peuvent être observés entre les compositions minéralogiques des différents lessivats du minerai crandallitique riche en Fe et le minerai crandallitique riche en Al. En effet, leurs lessivats à HAc correspondent à la dissolution de la crandallite. L'éloignement des points représentatifs de ces lessivats de la composition théorique de la crandallite (**figure V-49 et V-50**) résulterait de la dissolution concomitante de rhabdophane ( $\pm$  monazite) susceptible de libérer du Ca. Les attaques à HCl et à HNO<sub>3</sub> maintiennent la dissolution de la crandallite et du rhabdophane, mais provoquent surtout la dissolution des oxydes de fer (**figure V-49**). Les compositions chimiques des résidus à HF+HNO<sub>3</sub> sont marquées par la solubilisation partielle du pyrochlore (**figure V-51**)  $\pm$  zircon. La dissolution de ces deux minéraux semble amorcée avec les attaques à HCl et à HNO<sub>3</sub>.

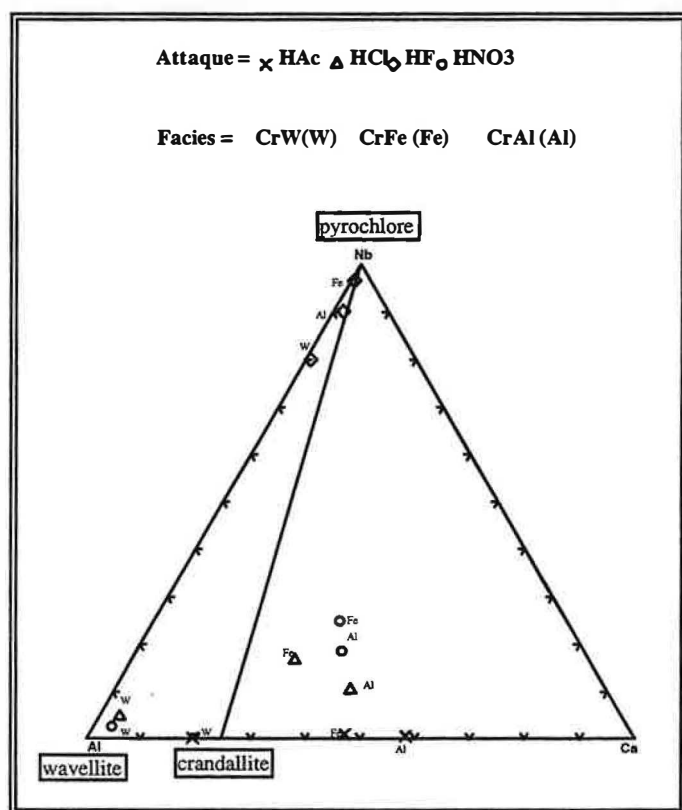
Dans le cas du minerai crandallitique à wavellite, le lessivat à HAc possède une composition essentiellement crandallitique avec une faible quantité de wavellite (**figure V-49**). Cette dernière se révèle plus stable que la crandallite, en effet, sa solubilisation n'est effective qu'avec l'attaque à HCl et à HNO<sub>3</sub> (**figure V-49 et V-50**). A l'instar des deux autres types de minerai crandallitique, le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> porte la signature géochimique du pyrochlore  $\pm$  zircon (**figure V-51**).



**Figure V-49:** Diagramme triangulaire Al-Fe-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats du minerai crandallitique riche en Fe (CrFe), du minerai crandallitique riche en Al (CrAl) et du minerai crandallitique à wavellite (CrW). HAc, HCl, HNO<sub>3</sub> et HF représentent respectivement les lessivats obtenus après attaque à l'acide acétique, à l'acide chlorhydrique, à l'acide nitrique et du mélange acide fluorhydrique + acide nitrique.



*Figure V-50: Diagramme triangulaire Al-REE-Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats des minerais crandallitiques. Mêmes symboles que la figure précédente.*



*Figure V-51: Diagramme triangulaire Al-Nb--Ca (en proportions atomiques) des différents lessivats des minerais crandallitiques. Mêmes symboles que la figure précédente.*

### 3- Discussion du comportement géochimique et minéralogique des terres rares dans le profil latéritique de Lueshe

#### A- Introduction

Les données bibliographiques sur le comportement de TR en milieu latéritique démontrent l'itinéraire complexe de ces éléments dans les profils d'altération. D'une manière générale, les TR sont redistribuées à l'échelle du profil avec un lessivage dans les parties sommitales et une accumulation dans les parties basales (Steinberg & Courtois, 1976 ; Topp et al., 1984 ; Melfi et al., 1990 ; Soubiès et al., 1990).

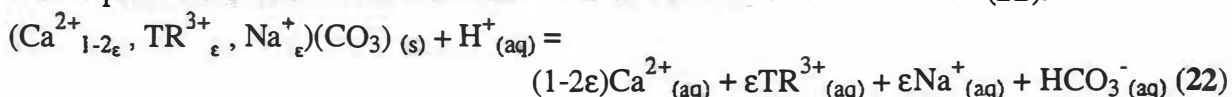
D'autres travaux montrent que les produits d'altérations sont enrichis en TR légères et appauvris en TR lourdes (Balashov, 1964 ; Ronov et al., 1967 ; Duddy, 1980, Fortin, 1990). De tels fractionnements sont attribués à la stabilité des complexes formés entre les TR lourdes et les ligands organiques et minéraux. Nesbit (1979) a observé un enrichissement en TR lourdes dans les zones peu altérées d'une diorite en Australie. Il attribue cet enrichissement à la différence de stabilité des minéraux porteurs de TR ; les phases primaires concentrant particulièrement les TR lourdes seraient plus stables que celles enrichies en TR légères.

Dans les latérites développées sur les roches alcalines, les porteurs de TR dans les saprolithes sont des minéraux primaires accessoirement accompagnés par des phases secondaires: apatite et phosphates alumineux. Dans les horizons supérieurs, les TR sont essentiellement piégées par des phosphates alumineux. Cependant les oxy-hydroxydes de fer peuvent jouer un rôle très important dans le comportement supergène de TR. Il est reconnu que les oxyhydroxydes de fer peuvent adsorber des quantités considérables de TR (Elderfield & Greaves, 1982 ; Walter, 1991 ; Morteani & Preinfalk, 1996). Il apparaît donc primordial de déterminer les rôles effectifs joués par les oxydes de fer, les phases primaires et néoformées dans la redistribution et le fractionnement de TR au cours des différents stades de l'altération supergène. Des éléments de réponse à cette problématique peuvent être apportés par des expériences de lessivages sélectifs. En effet, les attaques acides séquentielles menées sur les différents types de minerais du profil latéritique de Lueshe, combinées à une étude pétrologique et minéralogique, permettent d'illustrer le comportement contrasté des TR lors des processus d'altération supergène.

#### A- Au niveau des minerais apatitiques

La distribution des TR dans les roches fraîches de Lueshe est essentiellement contrôlée par les carbonates et les phases accessoires: apatite et pyrochlore ( $\pm$  zircon) comme dans la plupart des carbonatites (Cullers & Medaris, 1977 ; Mariano, 1989a, 1989b ; Möller, 1989 ; Wall & Mariano, 1996). Les minéraux hydrothermaux (à l'exception de la monazite) ne joueraient qu'un rôle mineur sur le stock pré-latéritique de TR du fait de leurs faibles proportions

La plupart des minéraux constitutifs des roches fraîches sont instables en conditions supergènes. La libération des TR est, de ce fait, conditionnée en grande partie par l'altérabilité relative de ces minéraux. La calcite est dissoute par le fluide météorique acide dès les premiers stades d'altération libérant ainsi Ca et TR selon la réaction (22):



La majeure partie des TR libérées par la dissolution de la calcite serait transportée hors du profil vraisemblablement sous forme d'ions simples  $\text{TR}^{3+}$ , étant donné que les complexes carbonatés de TR ne sont dominants que dans des pH neutres à basiques (Dumonceanu et al., 1979 ; Bidoglio & Marcandalli, 1983, Cantrell & Byrne, 1987 ; Wood, 1990a). Ce lessivage de TR liées à la dissolution de la calcite est particulièrement visible dans la **figure V-40 et V-41** montrant la normalisation des lessivats HAc par rapport au lessivat HAc de sövite fraîche.

Bien que l'apatite et le pyrochlore frais aient un fractionnement différent entre TR légères et TR lourdes, ces deux phases montrent la même tendance au cours de l'altération supergène avec un enrichissement en TR lourdes par rapport à leurs équivalents frais (**figure V-30**). Cette homogénéisation du fractionnement entre TR légères et TR lourdes montre que le fluide (avec un rapport  $(La/Yb)_{ch}$  plus faible que celui des minéraux résiduels) a imposé sa composition (rapport fluide/roche élevé) aux minéraux indépendamment de leurs contrôles structuraux sur la sélectivité de TR. Les TR proviennent d'un enrichissement absolu à partir des niveaux crandallitiques sus-jacents (ou l'apatite est totalement dissoute) comme cela a été montré par un calcul de bilan isoélémentaire (Nasraoui et al., 1993). Le faible fractionnement entre TR légères et TR lourdes dans les fluides serait à mettre en relation avec l'immobilisation partielle des TR légères dans les parties sommitales du profil sous forme de phases secondaires (crandallite et rhabdophane).

L'introduction de TR lourdes dans les phases résiduelles peut être attribuée à des échanges cationiques entre les fluides et les minéraux via l'adsorption. Dans le cas de l'apatite, c'est Ca qui serait impliqué dans les réactions d'échange de TR comme le montrent les travaux d'Arrhenius et al. (1957), Palmer & Elderfield (1985), Wright et al. (1987) et Koeppenkastrup & De Carlo (1992). Les travaux expérimentaux de ces deux derniers auteurs ont montré que l'apatite incorpore préférentiellement les TR légères, mais un tel résultat serait inhérent aux conditions expérimentales utilisées, en particulier les concentrations en TR. Dans la nature, comme dans le cas des minerais apatitiques du profil latéritique de Lueshe, la sélectivité préférentielle de l'apatite vis à vis de TR légères serait grandement atténuée en présence d'un fluide à faible rapport  $(La/Yb)_{ch}$ .

Les attaques à HAc sont susceptibles d'extraire les éléments adsorbés (Filipek et al., 1981 ; Robinson, 1984). Cependant, les TR mobilisées sont essentiellement structurales dans le cas du lessivat à HAc de l'apatite altérée. La validité de la signature apatitique dans le lessivat à HAc est attestée par un rapport Ca/P de l'ordre de 5/8 en proportion atomique (**figure V-36**). Seuls les lessivats à HAc et à HCl de l'apatite altérée montrent un enrichissement marqué en TR lourdes (**figure V-35**), suggérant que les réactions d'échanges sont limitées aux parties périphériques des grains. Ces zones sont les premières à être attaquées par HAc et HCl libérant les TR incorporées secondairement. En revanche, les parties conservées de l'apatite qui sont attaquées plus tardivement par HF+HNO<sub>3</sub> ne montrent pas d'enrichissement en TR.

Dans le cas du pyrochlore altéré, l'enrichissement absolu en TR lourdes par rapport aux TR légères dans les lessivats à HAc et à HCl (**figure V-37**) est de même ordre de grandeur que dans le cas de l'apatite altérée. Cependant, du fait du lessivage de la majeure partie de Ca durant l'altération supergène (Chapitre VI), l'enrichissement en TR lourdes dans le pyrochlore altéré est peu marqué par rapport au pyrochlore frais. Le résidu à HF+HNO<sub>3</sub> du pyrochlore altéré (contrairement au cas de l'apatite altéré) montre un enrichissement en TR lourdes par rapport au frais, ce qui paraît concordant avec les grandes capacités d'échange cationique du pyrochlore (Cf chapitre VI).

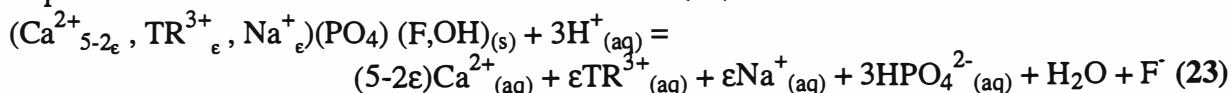
L'enrichissement en TR des lessivats à HCl et à HF+HNO<sub>3</sub> des minerais apatitiques par rapport à la sövite fraîche (**figure V-40 et V-41**) résulte essentiellement de l'accumulation relative de l'apatite et du pyrochlore. L'enrichissement supplémentaire observé pour les TR lourdes serait dû à la fixation supergène des TR par ces deux phases résiduelles. Les phases néoformées (oxyde de fer, crandallite et rhabdophane) en raison de leurs faibles proportions (**figure V-42 et V-43**) ne joueraient qu'un rôle limité dans le fractionnement et la redistribution de TR à ce stade de l'altération.

C'est dans les minerais apatitiques où les fluctuations saisonnières de la nappe phréatique (combiné à une dynamique du fluide localement contrastée) ont des effets sur l'oxydation de Ce<sup>3+</sup> en Ce<sup>4+</sup> (Cf chapitre VI). Seuls les crandallites spatialement liées aux cériopyrochlores montrent des anomalies négatives en Ce. Ceci reflète à la fois la faible

mobilité de  $\text{Ce}^{4+}$  dans les conditions d'altération supergène, et la forte faculté d'échange cationique du pyrochlore qui ne permet pas l'apparition de la cérianite.

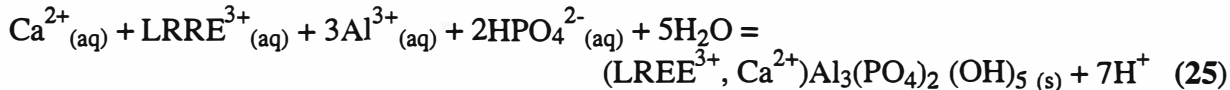
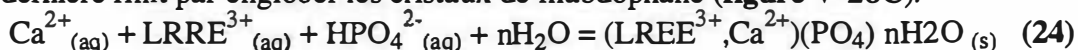
### B- Au niveau des minerais crandallitiques

Tant que les carbonates sont présents, l'apatite est protégée contre l'altération météorique. Mais après la décarbonatation, en présence d'un fluide plus acide et plus agressif, l'apatite commence à être dissoute selon la réaction (23):



A ce stade plus avancé de l'altération, des phases phosphatées secondaires vectrices de TR (crandallite et rhabdophane), des oxydes de fer et des argiles peuvent apparaître dans des proportions plus significatives que celles du minerai apatitique. Une partie de TR libérées par la dissolution de l'apatite va être immobilisée sous forme de crandallite et de rhabdophane. La partie restante de TR peut (1) être partiellement évacuée vers les minerais apatitiques sous-jacents, (2) être adsorbée sur les surfaces des oxydes de fer ou (3) être introduite dans les phases résiduelles (monazite et pyrochlore).

Les proportions relatives en feldspaths (dans les roches mères) et leurs altérabilités graduelles va contrôler l'activité en  $\text{Al}^{3+}$  du fluide. Au début de l'altération des feldspaths (faible  $a_{\text{Al}^{3+}}$ ), c'est la précipitation du rhabdophane qui prédomine selon la réaction (24). Au fur et à mesure que les feldspaths s'altèrent et que  $a_{\text{Al}^{3+}}$  augmente corrélativement, on passera d'abord par un stade (compétitif) où le rhabdophane et la crandallite (réaction (25)) précipitent simultanément et, par conséquent, inhibent l'apparition de la florencite. Par la suite, c'est la précipitation de la crandallite qui prédomine en présence d'une forte  $a_{\text{Al}^{3+}}$ , et cette dernière finit par englober les cristaux de rhabdophane (figure V-28C).



Il convient de remarquer que le calcul de l'anomalie du Ce dans les crandallites montre une décroissance nette au cours du passage du minerai apatitique au minerai crandallitique. Ceci suggère que les crandallites originaires des horizons supérieurs (minerais crandallitiques) ne sont que faiblement affectés par les fluctuations de la nappe phréatique. Le fait que les TR légères se trouvent exclusivement sous forme de phosphates, confirme l'importance des complexes phosphatés, en particulier  $\text{TRHPO}_4^{+}$  et  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  dans les conditions de pH acide (Borisov et al., 1966 ; Rao et al., 1970 ; Afonin & Pechurova, 1987, Wood, 1990a). De ce fait les réactions (24) et (25) peuvent se réaliser via des complexes phosphatés de TR.

Comparativement aux rhabdophanes, les monazites des minerais crandallitiques présentent un faciès cristallin bien développé (figure V-28B). Ce fait, ainsi que les compositions chimiques de ces monazites (en particulier la gamme de variation du rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$ ) incitent à ne pas retenir d'emblée l'hypothèse d'une séquence de transformation rhabdophane  $\rightarrow$  monazite par déshydratation qui a été envisagée dans des conditions similaires par différents auteurs (Mitchell & al., 1976 ; Lucas et al., 1980 ; Flicoteaux & Lucas, 1984 ; Bonnot-Courtois & Flicoteaux, 1989 ; Lottermoser, 1990). La variation du rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  des deux types de monazites (figure V-32) entre ceux des monazites hydrothermales et des phases néoformées (rhabdophanes), et sa diminution refléteraient une introduction progressive de TR lourdes dans les monazites résiduelles (hydrothermales) comme dans l'apatite et le pyrochlore du minerai apatitique. Le rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  de la monazite du second groupe représenterait un état d'équilibre entre le fluide supergène et la monazite hydrothermale.

Les TR légères extractibles avec HAc (**figure V-50**) sont en grande partie corrélées à la crandallite avec des contributions plus ou moins marquées du rhabdophane. Les TR lourdes libérées par cette attaque seraient adsorbées sur les minéraux secondaires. En effet, certains travaux qui ont trait à l'adsorption de TR sur des minéraux néoformés, montrent que l'affinité de TR pour les surface de ces phases croît du La au Lu (Roaldset, 1974 ; Aagaard, 1974) et que la sélectivité des surfaces est plus forte pour les  $\text{TR}^{3+}$  que pour les cations alcalins et alcalino-terreux (Elprince et al., 1980). Les taux d'enrichissement en TR lourdes des lessivats à HAc des minerais crandallitiques riches en Fe et Al (**figure V-46 et V-47**) sont du même ordre de grandeur que l'appauvrissement en TR lourdes observé pour le lessivat à HAc du minerai crandallitique à wavellite (**figure V-48**). Ceci semble indiquer que les TR lourdes adsorbées sur les phases néoformées proviendraient en grande partie des minéraux du niveau supérieur plus transformé, tel que le minerai crandallitique à wavellite.

Les caractérisations minéralogiques des lessivats à HCl et  $\text{HNO}_3$  des minerais crandallitiques riches en Fe et en Al (**figure V-49**) suggèrent que la plupart des TR est portée par les oxydes et les oxyhydroxydes de fer (gœthite et hématite) dont les surfaces sont les plus réactives. Dans les milieux où les solutions circulantes dans les latérites sont acides, les charges de surface de la gœthite et de l'hématite sont globalement positives. Le pH au point de charge nulle est environ de 6.5 pour la gœthite et de 8.5 pour l'hématite (Sposito, 1984). Cependant l'adsorption spécifique des TR est possible sur les groupements hydroxydes de surface (Kolaric & Kourim, 1961 ; Sipalo-Zuljevic & Wolf, 1973) comme cela a été montré pour La et Ce (Braun, 1987) et pour les cations métalliques divalents tel que Cu, Pb, Zn .... (Kinniburgh et al., 1976 ; Benjamin & Leckie, 1980 ; Stumm & Morgan, 1981 ; Kinniburgh & Jackson, 1981). Ces caractéristiques confèrent aux oxyhydroxydes de fer un rôle majeur dans le piégeage de TR dans les minerais crandallitiques. Le fractionnement entre TR légères et lourdes des lessivats à HCl et à  $\text{HNO}_3$  (**figure V-45**) serait favorisé par (1) une rétention préférentielle de TR légères par la gœthite, ce qui est en accord avec les travaux relatifs à la sélectivité des oxydes de fer vis à vis de TR (Cantrell & Byrne, 1987 ; Koepfenkastro & De Carlo, 1992), (2) la stabilité des complexes organiques et minéraux formés de TR lourdes (Nesbit, 1979 ; Byrne & Kim, 1990 ; Wood, 1990a). L'abondance de la gœthite dans le minerai crandallitique riche en fer devrait logiquement s'accompagner de fortes teneurs en TR dans les lessivats à HCl et à  $\text{HNO}_3$ . Ces lessivats montrent, au contraire, des concentrations en TR relativement plus faibles que celles des lessivats à HCl et à  $\text{HNO}_3$  du minerai crandallitique riche en Al. Ceci indique (1) soit l'existence d'autres phases adsorbantes qui correspondraient probablement aux argiles dont les capacités de rétention de TR ont été prouvées (Roaldset, 1974 ; Aagaard, 1974 ; Elprince et al., 1980, Bonnot-Courtois & Jaffrezic-Renault, 1982 ; Byrne & Kim, 1990), (2) soit une différence de granulométrie des gœthites dans les deux types de minerai crandallitique. Dans cette dernière hypothèse, la taille des gœthites dans le minerai crandallitique riche en Al serait plus petite (grande surface spécifique) que celle des gœthites dans le minerai crandallitique riche en Fe, assurant de ce fait une capacité d'adsorption plus importante.

Dans le cas du minerai crandallitique à wavellite, les corrélations existantes entre les concentrations en TR des lessivats à HCl et à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  et la wavellite, indiquent que les TR seraient fixées sur la wavellite. La concavité des spectres de ces lessivats normalisés aux chondrites (**figure V-45**) reflèterait une faible adsorption de TR intermédiaires par la surface de la wavellite.

Globalement, les lessivats à HCl et à  $\text{HNO}_3$  des minerais crandallitiques sont appauvris en TR par rapport au minerai apatitique (**figure V-46, V-47 et V-48**), ce qui est en relation avec l'évacuation des TR des parties sommitales du profil par les solutions percolantes acides (Cf chapitre IV ; Nasraoui et al., 1993). L'appauvrissement en TR des lessivats à HCl et à  $\text{HNO}_3$  est le plus net dans le minerai crandallitique à wavellite, ce qui

correspond à un stade d'altération plus avancé où la crandallite commence à être déstabilisée pour donner la wavellite.

Les porteurs de TR dans les résidus à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  sont représentés par des phases résiduelles (pyrochlore  $\pm$  zircon  $\pm$  monazite). La forte résistance de ces minéraux à l'altération supergène explique l'enrichissement en TR des résidus à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  par rapport au résidu du minerai apatitique. Seul le résidu à  $\text{HF}+\text{HNO}_3$  du minerai crandallitique à wavellite montre un faible appauvrissement en TR par rapport au minerai apatitique. Cet appauvrissement traduit un début du lessivage de TR portées par les phases résiduelles dans les termes les plus évolués du profil latéritique.

## **V- CONCLUSION**

Les TR sont présentes en quantité appréciable dans le pyrochlore, l'apatite et dans la calcite des carbonatites fraîches. Dans les roches hydrothermales, les occurrences de TR dépendent de la lithologie de la roche hôte. Les minéraux hydrothermaux à TR sont l'ancylite-(Ce) dans les sövites, la monazite dans les béforsites, la parisite-(Ce) et la synchysite-(Ce) dans les nodules. Le transport des TR dépend du pH du fluide et de la nature du complexant, carbonaté du type  $\text{TR}(\text{CO}_3)_2^-$  dans les sövites et les nodules et phosphaté du type  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  dans les béforsites. Les pH légèrement acides à basiques favorisent la formation de complexes carbonatés. Les complexes phosphatés sont plus dominant dans les fluides à pH légèrement acide.

La nature des minéraux des TR dans le profil latéritique dépend des minéraux porteurs de TR dans les roches fraîches. Les minéraux hydrothermaux riches en TR du fait de leur faible quantité ne jouent qu'un rôle négligeable dans le contrôle du stock pré-latéritique de TR. Les principaux produits d'altération porteurs de TR sont la crandallite, le rhabdophane-(Ce) et plus rarement la monazite-(Ce). Les monazites dans les latérites montrent un rapport  $(\text{La}/\text{Y})_{\text{ch}}$  comparable à celui des autres phases néoformées; ce rapport représenterait un état d'équilibre entre le fluide supergène et la monazite hydrothermale.

Les expériences d'attaques acides séquentielles menées sur les différents types de minerais nous ont permis de montrer qu'une partie de TR a été adsorbée par des hydroxydes de fer et par certaines phases néoformées.



# ***CHAPITRE VI***

## ***LE PYROCHLORE PRINCIPAL PORTEUR DU NIOBIUM ET MEMOIRE GEOCHIMIQUE DES DIFFERENTS STADES D'ALTERATIONS***



## CHAPITRE VI

### LE PYROCHLORE, PRINCIPAL PORTEUR DU NIOBIUM ET MEMOIRE GEOCHIMIQUE DES DIFFERENTS STADES D'ALTERATIONS

#### I- INTRODUCTION:

Les minéraux du groupe du pyrochlore présentent une large gamme de compositions chimiques. La formule structurale idéale peut s'écrire  $(\text{Ca}, \text{Na})_2 \text{Nb}_2\text{O}_6 (\text{OH}, \text{F})$ , avec une formule structurale générale de la forme suivante:  $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n} \text{pH}_2\text{O}$ . (Hogarth, 1977; Lumpkin et al., 1986; Lumpkin, 1989). Le site A octacoordonné peut être occupé par Na, Ca, Mn,  $\text{Fe}^{2+}$ , Sr, Sb, Cs, Ba, REE, Pb, Bi, Th et U. Le site B hexacoordonné peut être occupé par Nb, Ta, Ti, Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Zr, Sn et W (Hogarth, 1989). Le site X renferme de l'oxygène, voire des ions OH accessoirement (Ercit et al., 1994). Le site Y peut contenir O, F ou OH.

La structure cubique à faces centrées (Fd3m, Z=8) du pyrochlore dérive de celle de la fluorine déformée (Pyatenko, 1959; Chakoumakos, 1984) avec un déficit anionique et un paramètre de maille  $a$  de l'ordre de 10.3 à 10.6 Å. Elle est composée d'une charpente d'octaèdres  $\text{BO}_6$  liés par leurs sommets et interpénétrés par un réseau de chaîne  $\text{A}_2\text{Y}$  (Ercit et al., 1985). Si les octaèdres  $\text{BO}_6$  sont indispensables à la stabilité de la structure du pyrochlore, il n'en va pas de même des anions du site Y, ainsi que des cations du site A (Gaspérin, 1960). Par conséquent, les sites A, X et Y peuvent être lacunaires (Subramanian et al., 1983) avec les valeurs respectives suivantes:  $m$  variant de 0 à 1.7,  $w$  variant de 0 à 0.7 et  $n$  compris entre 0 et 1. Les pyrochlores lacunaires peuvent être stabilisés par l'incorporation dans leur structure de molécules d'eau ( $p = 0$  à 2) ainsi que des groupements OH (Lumpkin, 1989). Dans la littérature, de nombreuses études ont aidé à comprendre les transformations du pyrochlore (Jäger et al., 1959; Harris, 1965; Lumpkin & Ewing, 1985). Les variations de composition, sous conditions supergènes (Van Wambeke, 1965; Safiannikoff, 1967; Van Wambeke, 1978; Albers et al., 1994; Wall et al., 1996) ou hydrothermales (Van der Veen, 1963; Ohnenstetter et al., 1992; Lumpkin et al., 1995), consistent essentiellement en un lessivage des ions du site A, et leur remplacement partiel par de larges cations du type K, Sr, Ba, Pb et  $\text{H}_2\text{O}$ . De même, les transformations métamictes du pyrochlore ont été largement étudiées (Lumpkin et al., 1986). Nous avons adopté la nomenclature de Hogarth (1977) qui définit trois sous-groupes, se basant sur les quantités des cations Nb, Ti, Ta du site B (**tableau VI-1**):

- le sous-groupe de la microlite:  $\text{Nb} + \text{Ta} > 2\text{Ti}$ ,  $\text{Ta} \geq \text{Nb}$ .
- le sous-groupe du pyrochlore:  $\text{Nb} + \text{Ta} > 2\text{Ti}$ ,  $\text{Nb} > \text{Ta}$ .
- le sous-groupe de la betafite:  $2\text{Ti} \geq \text{Nb} + \text{Ta}$

Des espèces minérales sont définies dans chaque sous-groupe en se basant sur les cations occupant le site A:

| Ion A caractéristique de l'espèce  | Sous-groupe du pyrochlore:<br>$Nb + Ta > 2Ti$<br>$Nb > Ta$   | Sous-groupe de la microlite:<br>$Nb + Ta > 2Ti$<br>$Ta \geq Nb$                      | Sous-groupe de la betafite:<br>$2Ti \geq Nb + Ta$   |
|--|--|--|---|
| Na + Ca, mais aucun autre atome du site A > 20% total atomes                         | PYROCHLORE   | MICROLITE  | CALCIOBETAFITE  |
| Un ou plusieurs atomes du site A, autre que Na ou Ca, > 20% total d'atomes du site A | <b>K:</b> Kalipyrochlore<br><b>Ba:</b> Bariopyrochlore<br><b>Sr:</b> (non nommé)   | <b>Cs:</b> Cestibtantite<br><b>Sn:</b> Stannomicrolite                               |   |
| Espèce nommée par l'atome du site A le plus abondant, autre que Na ou Ca             | <b>REE, <math>\Sigma Ce &gt; \Sigma Y</math>:</b> Ceriopyrochlore<br><b>REE, <math>\Sigma Ce &lt; \Sigma Y</math>:</b> Ytropyrochlore<br><b>Pb:</b> Plumbopyrochlore<br><b>U:</b> Uranpyrochlore<br><b>Th:</b> (non nommé) | <b>Bi:</b> Bismutomicrolite<br><b>Pb:</b> Plumbomicrolite<br><b>U:</b> Uranmicrolite | <b>REE, <math>\Sigma Ce &lt; \Sigma Y</math>:</b> Yttrobetafite<br><b>Sb:</b> Stibiobetafite<br><b>Pb:</b> Plombobetafite<br><b>U:</b> Betafite |

**Tableau VI-1:** Classification des minéraux du groupe du Pyrochlore.

**Remarque:**

- Le pyrochlore altéré et enrichi en Sr, qui dans la classification de Hogarth n'est pas nommé, a été appelé **Strontipyrochlore** dans notre étude, en accord avec les travaux de Kuz'menko (1984) et de Jambor (1988).
- Un pyrochlore riche en Ca et exempt de Na a été appelé dans cette étude: **Calciopyrochlore**.

Si la présence des microlites est limitée aux pegmatites moyennement à hautement différenciées et si les betafites sont présentes dans les pegmatites peu différenciées et dans quelques carbonatites (Pozharitskaya & Samoylov, 1972; Borodin et al., 1973; Rahman, 1980; Sage, 1983; Cerny & Ercit, 1989), les roches hôtes des pyrochlores vont des carbonatites aux pegmatites, en passant par les granites et les syénites néphéliniques. Cette diversité se retrouve d'ailleurs dans la composition chimique des pyrochlores (Krivokoneva & Sidorenko, 1971; Petruk & Owens, 1975). La pluralité des compositions chimiques initiales des pyrochlores influence de manière conséquente les effets chimiques des différents types d'altérations (Lumpkin & Ewing, 1985).

Malgré l'importance économique du pyrochlore, peu d'études ont été publiées sur ce minéral des carbonatites et de leurs équivalents latéritiques. La compréhension des interactions du pyrochlore avec les fluides hydrothermaux et les eaux météoriques demeure bien partielle. La présente investigation propose une approche intégrée des changements affectant ce minéral. L'étude a été effectuée sur des lames minces et des pyrochlores séparés provenant des roches fraîches et des latérites. Les observations ont été menées aux échelles microscopiques et ultramicroscopiques. L'intérêt a plus spécialement porté et sur la transition pyrochlore frais/pyrochlore altéré par action hydrothermale et sur l'altération supergène des pyrochlores. Les résultats, abondance dans les différents types de minerais, géochimie et schémas des substitutions, relations texturales entre pyrochlore et minéraux néoformés, évolution géochimique à l'échelle des cristaux et à l'échelle du gisement, sont présentés et discutés.

## **II-RESUME DES TRAVAUX ANTERIEURS**

Les premiers travaux sur le pyrochlore de Lueshe ont été menés par Van Wambeke (1965) avec des analyses de pyrochlores frais et altérés et une description de leurs propriétés physiques. Les effets de l'altération supergène sur le pyrochlore ont été identifiés: une expulsion par lessivage des ions Ca, Na, F et un enrichissement en K, Sr et H<sub>2</sub>O quand le site A du pyrochlore devient lacunaire. Cet auteur a également décelé la richesse en K des pyrochlores hydratés et les a appelés kalipyrochlores (Van Wambeke, 1978). Des études récentes sur l'altération météorique des pyrochlores sont résumées dans un rapport final pour la commission des communautés européennes (Albers et al., 1994), de même que dans l'étude de Wall et al. (1995).

## **III-LE PYROCHLORE FRAIS MAGMATIQUE**

### **1- Le pyrochlore principal minéral vecteur du niobium**

Le principal minéral magmatique porteur du Nb dans le complexe de Lueshe est de loin le pyrochlore (plus de 99.9% du Nb).

### **2- Distribution et mode de développement du pyrochlore dans les roches fraîches**

Dans le complexe de Lueshe, la teneur en pyrochlore dépend non seulement du type de roches rencontrées, mais varie également au sein d'un même faciès. En examinant la géochimie des roches totales, on peut dégager une tendance générale, avec des valeurs normatives en pyrochlore de l'ordre du pour cent dans les sövites, entre 1 et 2% dans les roches situées dans les zones de contact, telles que certaines syénites, les fénites et les pyroxénites, et des teneurs en pyrochlore inférieures au pour cent dans les syénites et les beforsites. De couleur verdâtre à jaunâtre, les grains du pyrochlore sont presque toujours automorphes, en petits octaèdres dont la taille varie de 0.1 à 2 mm. Les pyrochlores sont rarement inclus dans d'autres minéraux, à l'exception de certaines calcites et apatites dans les sövites. En revanche, ils présentent le plus souvent des inclusions de calcite ; dolomite ; apatite et parfois rutile et aegyrine. Les pyrochlores peuvent parfois montrer un zonage répétitif magmatique avec des bandes riches en Sr et en U.

### **3- Chimie des pyrochlores**

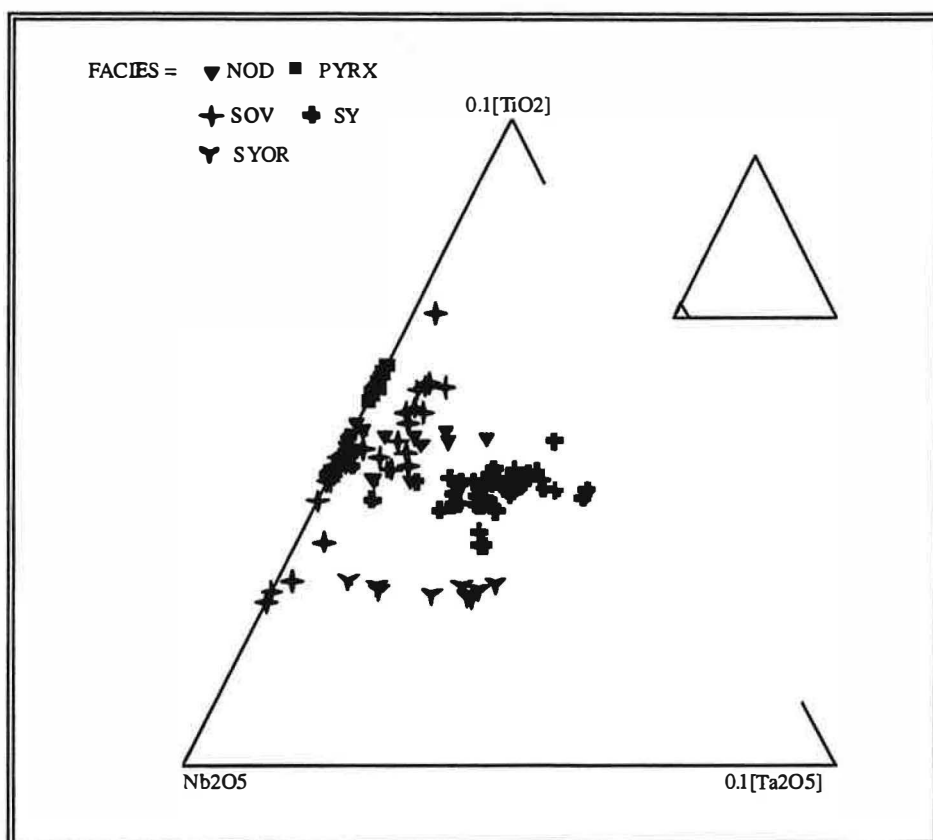
Une étude systématique des pyrochlores a été effectuée sur des lames minces. Les analyses ont été réalisées par microsonde électronique CAMEBAX (Université de Paris VI) sur des grains préalablement photographiés en imagerie électronique (électrons rétrodiffusés) au microscope électronique à balayage (JEOL JSM840 à l'Ecole des Mines de Saint Etienne). Les conditions analytiques étaient les suivantes pour la microsonde: tension d'accélération 15 kV, courant échantillon 10 nA, temps de comptage par élément 20 s et courant électronique focalisé à environ 1 µm. Les variations chimiques enregistrées pour les pyrochlores en pourcentages pondéraux sont données dans le **tableau VI-2**.

|               | Sövites       | Nodules       | Syénites<br>à structure orientée | Syénites      | Pyroxénites   |
|---------------|---------------|---------------|----------------------------------|---------------|---------------|
| <b>Nb2O5</b>  | 66.94 ± 1.94  | 67.29 ± 1.89  | 68.82 ± 0.61                     | 65.41 ± 1.49  | 67.83 ± 0.42  |
| <b>TiO2</b>   | 3.34 ± 0.66   | 3.51 ± 0.22   | 1.98 ± 0.06                      | 2.99 ± 0.24   | 4.24 ± 0.12   |
| <b>Ta2O5</b>  | 0.27 ± 0.29   | 0.33 ± 0.45   | 1.88 ± 0.58                      | 1.8 ± 0.50    | 0 ± 0.01      |
| <b>ZrO2</b>   | 0.03 ± 0.04   | 0.03 ± 0.04   | 0.04 ± 0.03                      | 0.1 ± 0.08    | 0.08 ± 0.20   |
| <b>SiO2</b>   | 0.05 ± 0.09   | 0.17 ± 0.12   | 0.1 ± 0.04                       | 0.21 ± 0.63   | 0.32 ± 0.12   |
| <b>Al2O3</b>  | 0.05 ± 0.07   | nd            | nd                               | 0.05 ± 0.01   | nd            |
| <b>Fe2O3</b>  | 0.06 ± 0.07   | 0.03 ± 0.06   | 0.09 ± 0.15                      | 0.39 ± 0.24   | 0.06 ± 0.05   |
| <b>Na2O</b>   | 7.9 ± 0.49    | 7.23 ± 0.52   | 7.75 ± 0.19                      | 7.35 ± 0.58   | 7.39 ± 0.07   |
| <b>CaO</b>    | 14.69 ± 1.03  | 14.78 ± 0.81  | 13.51 ± 0.36                     | 16.22 ± 2.58  | 16.44 ± 0.14  |
| <b>SrO</b>    | 1.33 ± 0.26   | 1.070.16      | 1.470.13                         | 0.83 ± 0.36   | 1.09 ± 0.11   |
| <b>K2O</b>    | 0.01 ± 0.02   | 0.02 ± 0.02   | 0.01 ± 0.01                      | 0.021 ± 0.02  | 0.01 ± 0.01   |
| <b>BaO</b>    | 0.11 ± 0.36   | 0.04 ± 0.01   | 0.03 ± 0.04                      | 0.1 ± 0.13    | 0.01 ± 0.01   |
| <b>MnO</b>    | 0.01 ± 0.02   | nd            | nd                               | 0.01 ± 0.02   | nd            |
| <b>MgO</b>    | nd            | nd            | nd                               | nd            | nd            |
| <b>La2O3</b>  | 0.32 ± 0.19   | 0.15 ± 0.01   | 0.26 ± 0.13                      | 0.11 ± 0.15   | 0.13 ± 0.07   |
| <b>Ce2O3</b>  | 0.68 ± 0.24   | 0.4 ± 0.15    | 0.54 ± 0.18                      | 0.27 ± 0.34   | 0.25 ± 0.09   |
| <b>Y2O3</b>   | < ld          | < ld          | nd                               | nd            | nd            |
| <b>PbO</b>    | < ld          | nd            | nd                               | 0.3 ± 0.12    | nd            |
| <b>ThO2</b>   | 0.09 ± 0.07   | nd            | nd                               | 0.08 ± 0.07   | nd            |
| <b>UO2</b>    | 0.16 ± 0.30   | nd            | nd                               | 0.09 ± 0.07   | nd            |
| <b>F</b>      | 5.1 ± 0.79    | 5.81 ± 0.45   | 5.91 ± 0.26                      | 5.04 ± 0.55   | 6.16 ± 0.33   |
| <b>Somme</b>  | 101.141.26    | 100.86 ± 4.91 | 102.39 ± 0.5                     | 101.37 ± 1.96 | 104.01 ± 0.55 |
| <b>O=F</b>    | 2.15 ± 0.33   | 2.45 ± 0.19   | 2.49 ± 0.11                      | 2.12 ± 0.23   | 2.59 ± 0.14   |
| <b>Total</b>  | 98.99 ± 1.14  | 98.41 ± 4.72  | 99.9 ± 0.44                      | 99.25 ± 2.07  | 101.42 ± 0.52 |
| <b>Nb</b>     | 1.830         | 1.820         | 1.870                            | 1.790         | 1.800         |
| <b>Ti</b>     | 0.15 ± 0.02   | 0.16 ± 0.001  | 0.09 ± 0.001                     | 0.14 ± 0.001  | 0.19 ± 0.001  |
| <b>Ta</b>     | 0 ± 0.01      | 0.01 ± 0.001  | 0.03 ± 0.01                      | 0.03 ± 0.01   | 0.000         |
| <b>Zr</b>     | 0.000         | 0.000         | 0.000                            | 0 ± 0.01      | 0 ± 0.01      |
| <b>Si</b>     | 0.003 ± 0.005 | 0.01 ± 0.007  | 0.006 ± 0.001                    | 0.013 ± 0.04  | 0.019 ± 0.007 |
| <b>Al</b>     | 0 ± 0.01      | -             | -                                | 0.000         | -             |
| <b>Fe</b>     | 0 ± 0.01      | 0.000         | 0 ± 0.01                         | 0.02 ± 0.01   | 0.000         |
| <b>Site B</b> | 2             | 2             | 2                                | 2             | 2             |
| <b>Na</b>     | 0.928 ± 0.01  | 0.84 ± 0.028  | 0.903 ± 0.001                    | 0.864 ± 0.02  | 0.839 ± 0.001 |
| <b>Ca</b>     | 0.953 ± 0.019 | 0.949 ± 0.016 | 0.87 ± 0.01                      | 1.053 ± 0.11  | 1.032 ± 0.001 |
| <b>Sr</b>     | 0.047 ± 0.006 | 0.037 ± 0.004 | 0.051 ± 0.001                    | 0.0290.01     | 0.037 ± 0.003 |
| <b>K</b>      | 0.001         | 0.002 ± 0.001 | 0.001 ± 0.001                    | 0.002 ± 0.001 | 0.001 ± 0.001 |
| <b>Ba</b>     | 0 ± 0.010     | 0.000         | 0.000                            | 0 ± 0.01      | 0.000         |
| <b>Mn</b>     | 0.001         | -             | 0.000                            | -             | -             |
| <b>Mg</b>     | -             | -             | -                                | -             | -             |
| <b>La</b>     | 0.010         | 0.000         | 0.01 ± 0.001                     | 0 ± 0.01      | 0.000         |
| <b>Ce</b>     | 0.020         | 0.010         | 0.01 ± 0.01                      | 0.01 ± 0.001  | 0.01 ± 0.001  |
| <b>Y</b>      | -             | -             | -                                | -             | -             |
| <b>Pb</b>     | -             | -             | -                                | 0 ± 0.01      | -             |
| <b>Th</b>     | 0.000         | -             | -                                | 0.000         | -             |
| <b>U</b>      | 0 ± 0.010     | -             | -                                | 0.000         | -             |
| <b>Site A</b> | 1.96 ± 0.055  | 1.838 ± 0.049 | 1.845 ± 0.03                     | 1.959 ± 0.17  | 1.919 ± 0.004 |
| <b>F</b>      | 0.977 ± 0.097 | 1.101 ± 0.042 | 1.123 ± 0.03                     | 0.966 ± 0.05  | 1.141 ± 0.051 |
| <b>na</b>     | 31            | 23            | 11                               | 47            | 14            |

**Tableau VI-2: Moyennes(±σ) de compositions chimiques de pyrochlores frais (nd = non dosé, < l d = inférieur à la limite de détection de la microsonde, n a = nombre d'analyses). Formules structurales calculées sur la base cationique: total du site B égal à 2.**

Dans l'ensemble les pyrochlores frais sont des minéraux peu ou pas hydratés. Les pyrochlores dans les sövites ont les teneurs les plus élevées en TR légères ( $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3 = 1\% \pm 0.43$ ) et les teneurs les plus faibles en  $\text{SiO}_2$ . Les valeurs en  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont inférieures à la limite de détection de la microsonde. Les pyrochlores dans les roches pyroxénitiques sont les plus riches en  $\text{TiO}_2$ .

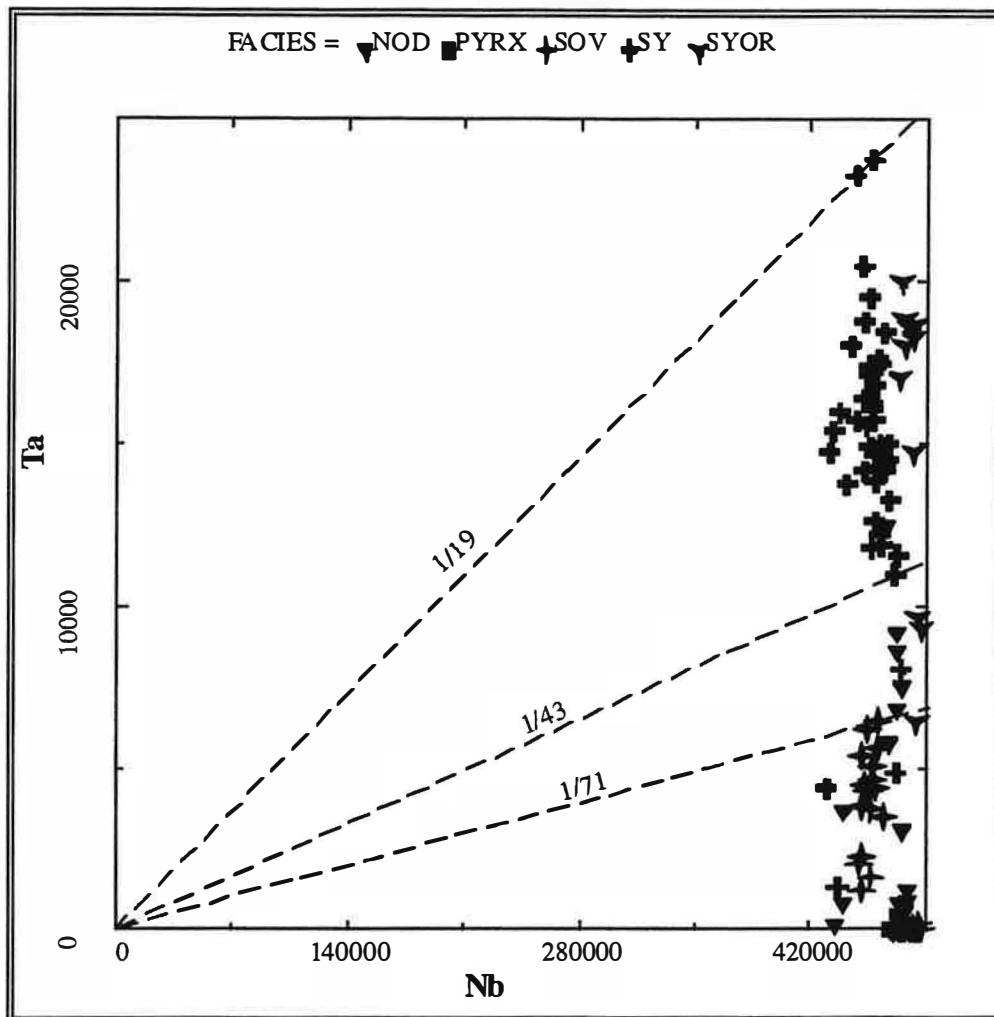
La projection des compositions des pyrochlores dans un diagramme triangulaire (**figure VI-1**)  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  montre que, tous les points se situent vers le pôle  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , avec un étirement marqué du nuage des points d'analyses des pyrochlores des syénites vers le pôle  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Pareille remarque peut être faite pour certains pyrochlores des nodules. Par ailleurs il faut noter que les pyrochlores de la syénite à structure non orientée sont plus riches en  $\text{TiO}_2$  que ceux de la syénite à structure orientée, mais il serait difficile de généraliser une telle conclusion étant donné le nombre réduit des lames (4 lames de syénites orientées) analysées.



**Figure VI-1:** Projection des compositions des pyrochlores frais des sövites (SOV), des roches pyroxénitiques (PYRX), des syénites à structure orientée (SYOR), des syénites (SY) et des nodules (NOD) dans un diagramme triangulaire en poids d'oxyde.

Le diagramme binaire (**figure VI-2**) Ta par rapport au Nb montre un faible rapport Ta/Nb pour les pyrochlores des sövites ( $0 < \text{Ta}/\text{Nb} < 1/71$ ). Ce rapport est assez typique des carbonatites (Möller, 1989; Woolley et al., 1989). Les pyrochlores des roches pyroxénitiques présentent les valeurs les plus faibles du rapport Ta/Nb ( $0 < \text{Ta}/\text{Nb} < 1/1134$ ).

A l'inverse, la majorité des pyrochlores des syénites montrent un rapport Ta/Nb élevé compris entre  $1/43$  et  $1/19$ . La gamme de variations du rapport dans les pyrochlores des nodules est assez grande ( $0 < \text{Ta}/\text{Nb} < 1/37$ ), chevauchant ainsi le domaine des pyrochlores des syénites et celui des pyrochlores des sövites, en passant par des valeurs intermédiaires.



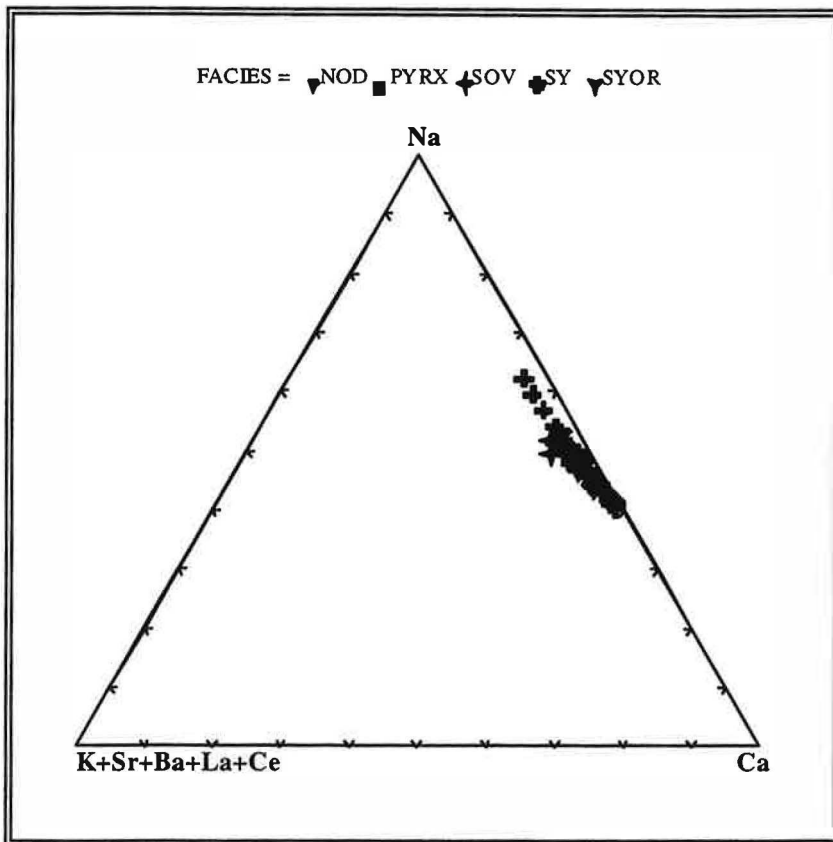
**Figure VI-2:** Ta en fonction de Nb (en ppm) dans les pyrochlores frais des différents faciès (pour les différents faciès, mêmes symboles que dans la figure précédente).

#### 4- Stoechiométrie des pyrochlores

Généralement les pyrochlores et notamment les pyrochlores altérés, sont des minéraux hydratés présentant un site A déficitaire. Dès lors, toute méthode de calcul de formule structurale basée sur le nombre d'oxygènes ou d'équivalents oxygènes, produit inévitablement une surestimation des cations occupant le site B, réputé site stable. Afin d'éviter une telle surestimation, et pour montrer le déficit de cations dans le site A, les formules structurales ont été calculées suivant la méthode préconisée par Borodin et Nazarenko (1957), Van Wambeke (1970) et Lumpkin et al. (1986), qui consiste à supposer que la somme des cations dans le site B est égale à 2. Cette méthode reste équivalente à une normalisation des cations du site B à 4 pour un quart de la maille unitaire (Ercit et al., 1985; Cerney et al., 1986).

##### A- Site A

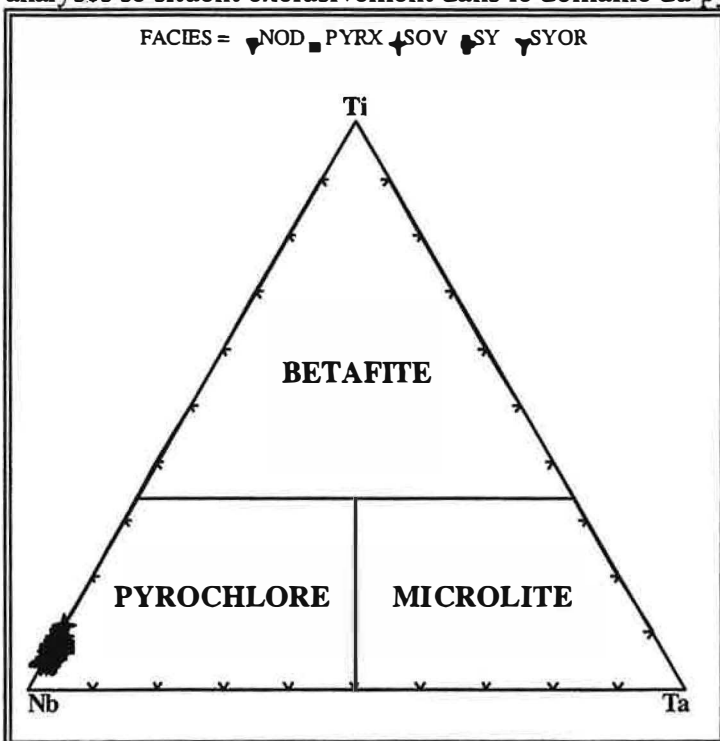
La valeur moyenne du taux d'occupation du site A pour les pyrochlores frais est de 96 %. Ce site est surtout occupé par Ca et Na avec respectivement 0.6-1.19 et 0.74-1.21 comme variations en atome par formule unitaire. L'ensemble des autres ions (K, Sr, Ba, REE) ne dépasse pas plus de 3 % du total du site A en moyenne (**Figure VI-3**).



**Figure VI-3:** Taux d'occupation du site A dans les pyrochlores frais.

#### B- Site B

La stoechiométrie des éléments présents dans le site B montre que toutes les analyses se situent exclusivement dans le domaine du pyrochlore (**Figure VI-4**).



**Figure VI-4:** Eléments majeurs du site B. Les champs délimités correspondent à la betafite, à la microlite et au pyrochlore, d'après Hogarth (1977). Mêmes symboles que dans la figure précédente.

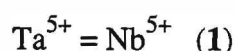


Le site B est occupé majoritairement par Nb, avec une faible quantité de Ti, voire accessoirement du Ta pour les pyrochlores des syénites et de certains nodules. Les quantités en Nb, en nombre d'atomes par formule unitaire, varient entre 1.67 et 1.91, en Ti entre 0.08 et 0.22 et en Ta entre 0 et 0.04.

### C- Nature des mécanismes de substitutions

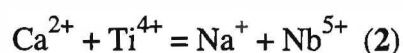
#### a- Cas des pyrochlores des syénites

Ta<sup>5+</sup> se substitue à Nb<sup>5+</sup> de façon isomorphique dans les pyrochlores selon le schéma suivant:

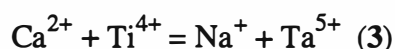


Cette substitution se fait à Ti, Ca et Na constants, elle résulte de l'existence d'une solution solide entre le pyrochlore CaNa Nb<sub>2</sub> O<sub>6</sub> (OH,F) et la microlite CaNa Ta<sub>2</sub> O<sub>6</sub> (OH,F).

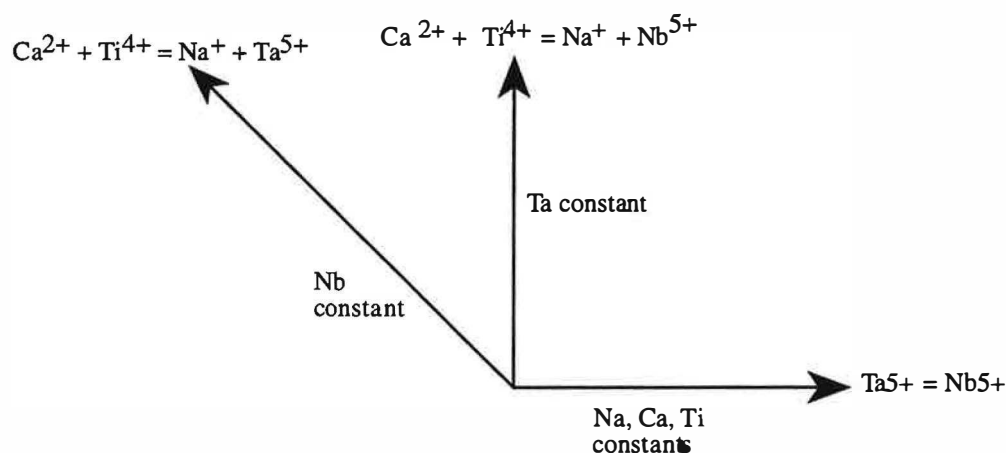
Ti<sup>4+</sup> se substitue à Nb<sup>5+</sup> par une substitution couplée impliquant Ca<sup>2+</sup> et Na<sup>+</sup>:



La substitution (2) se fait à Ta constant et le pôle généré par cette substitution est Ca<sub>2</sub>NbTiO<sub>6</sub>(OH,F). On peut déduire des deux substitutions précédentes un troisième schéma de substitution à Nb constant:



La **figure VI-5** montre une représentation vectorielle de ces trois substitutions. Les axes orthogonaux choisis comme vecteurs unitaires sont la substitution (2) sur l'axe horizontal (Ti,Ca, Na constants) et la substitution (1) sur l'axe vertical (Ta constant). Dans un tel diagramme, la substitution (3) à Nb constant est représentée par un vecteur de pente -1.

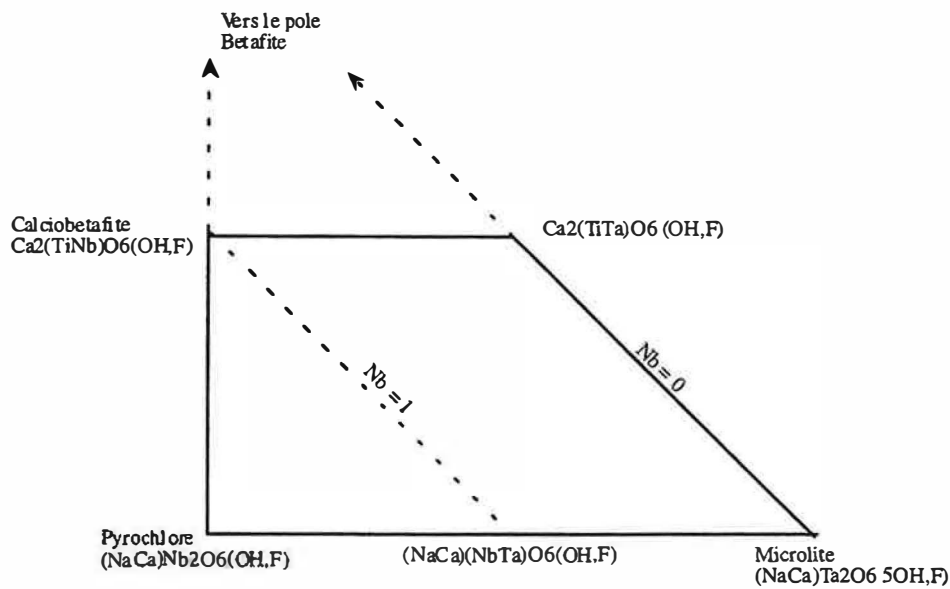


**Figure VI-5:** Diagramme vectoriel représentant les substitutions (1), (2) et (3).

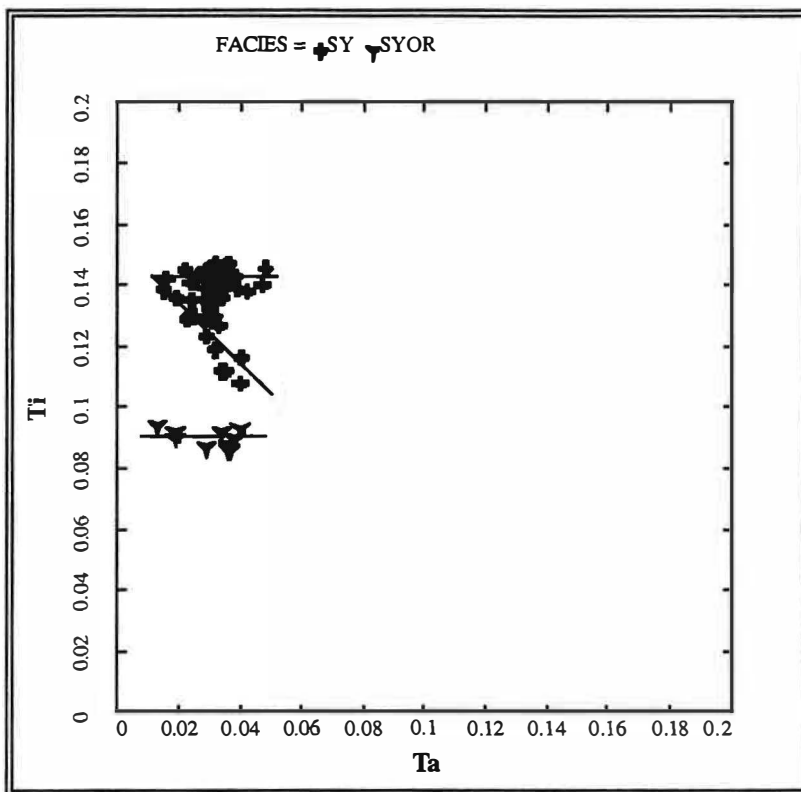
A partir de ces trois substitutions on peut représenter les 3 pôles (pyrochlore, microlite et betafite) utilisés dans la classification de Hogarth (1977) comme le montre la **figure VI-6**.

Dans le diagramme Ti par rapport à Ta (**figure VI-7**), les points représentatifs des pyrochlores des syénites à structure orientée s'alignent suivant une droite à Ti constant montrant que c'est la substitution (1) qui est mise en jeu. Par contre, les points représentatifs des pyrochlores des syénites (à structure non orientée) présentent deux tendances, l'une à Ti

constant (substitution (1)) et l'autre à Ti et Ta variables mais Nb constant (droite de pente -1); cette deuxième tendance représente donc la substitution (3).

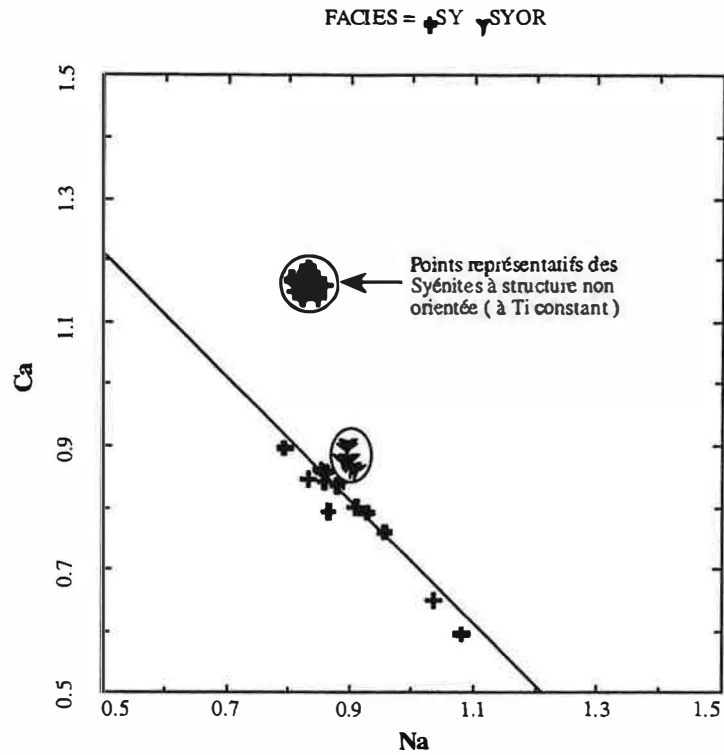


**Figure VI-6:** Diagramme vectoriel planaire montrant les trois pôles utilisés dans la classification des pyrochlores.

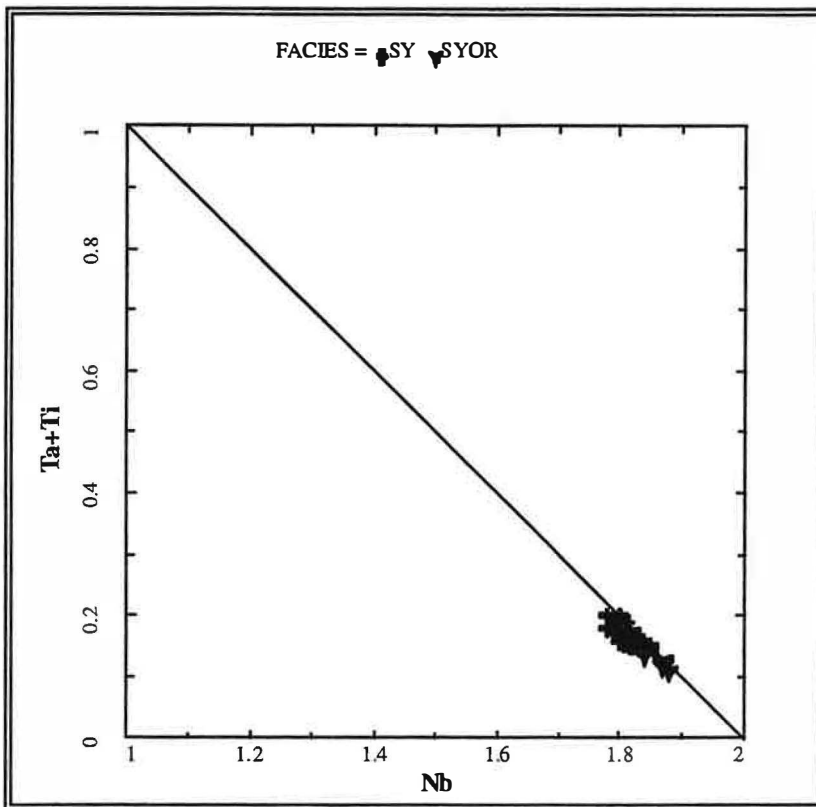


**Figure VI-7:** Diagramme Ti en fonction de Ta des pyrochlores des syénites, avec SYOR (syénite à structure orientée) et SY (syénite à structure non orientée).

En effet, le diagramme Ca en fonction de Na (**figure VI-8**) montre que les points représentant les syénites à structure non orientée (de la tendance à Ti et Ta variables dans la **figure VI-7**) s'alignent suivant une droite de pente avoisinant -1. Les autres points ne présentent pas de variations significatives.



**Figure VI-8:** Diagramme Ca en fonction de Na des pyrochlores des syénites.

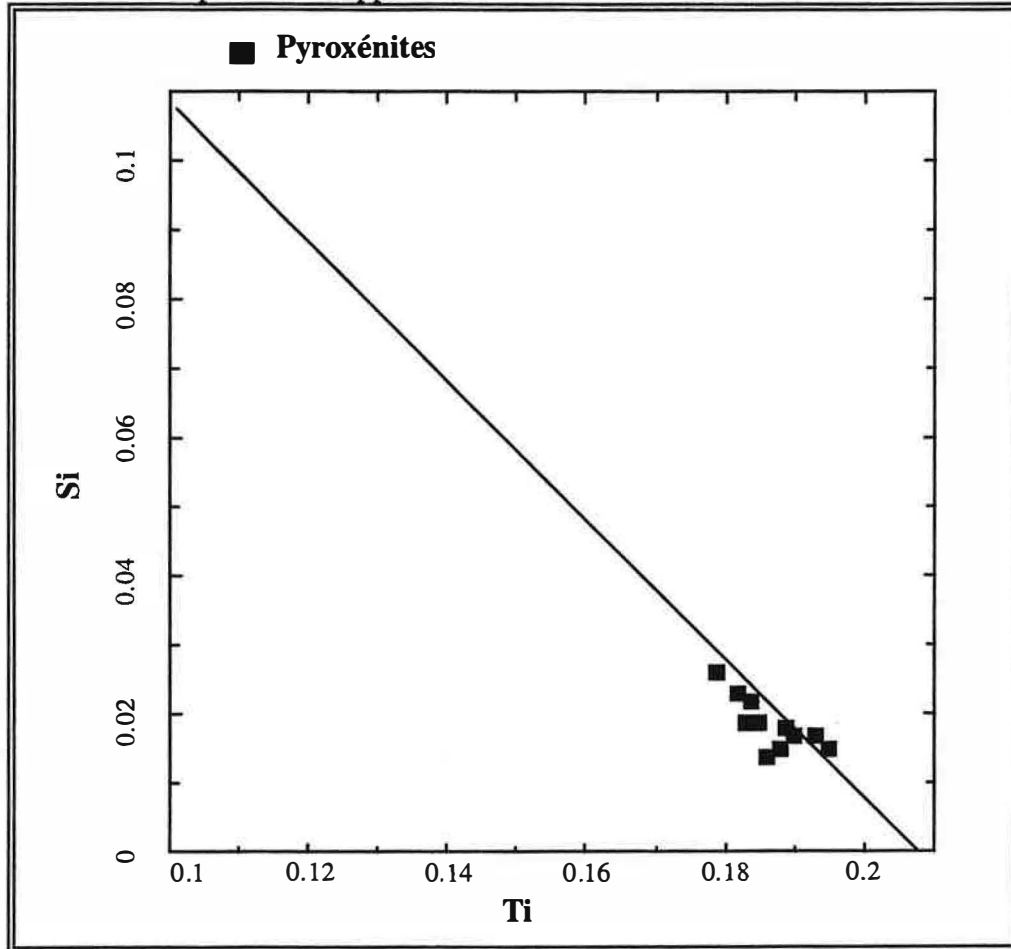


**Figure VI-9:** Diagramme (Ti+Ta) en fonction de Nb des pyrochlores magmatiques des syénites (mêmes symboles que dans les figures précédentes).

Le diagramme (Ta+Ti) en fonction de Nb (**Figure VI-9**), qui permet de s'affranchir des variations de Ta liées à la substitution (3), montre que tous les points représentatifs des pyrochlores des syénites s'alignent suivant une droite de pente -1.

### b- Cas des pyrochlores des roches pyroxénitiques

Les pyrochlores du faciès pyroxénitique, à la différence des pyrochlores des autres faciès, sont les plus riches en Si. La **figure VI-10** montre une anticorrélation (de l'ordre de -1) entre Si et Ti. L'examen de ces pyrochlores au microscope électronique à balayage ne révèle pas d'inclusions solides susceptibles d'être porteuses de Si. Il est probable que Si soit introduit dans les pyrochlores des roches pyroxénitiques selon un schéma de substitution imposant un rapport Si/Ti de -1.

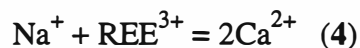


**Figure VI-10:** Diagramme Si en fonction de Ti des pyrochlores des pyroxénites.

### c- Cas des pyrochlores des sövites

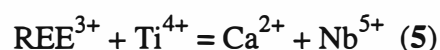
Les pyrochlores des sövites sont les plus riches en TR légères. L'introduction de terres rares dans le site A des pyrochlores peut être réalisée soit:

\* en n'impliquant que le site A suivant le schéma suivant:

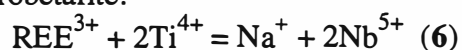


Cette substitution se fait alors à (Ti, Nb) constants, elle induit l'existence d'un pôle du type Ceriopyrochlore  $\text{REE}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{CaNb}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$ .

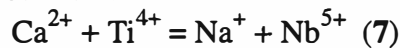
\* par l'intermédiaire de substitutions couplées impliquant à la fois le site A et le site B:



La substitution (5) se fait à Na constant et génère le pôle  $\text{REENaTiNbO}_6(\text{OH},\text{F})$  qui serait l'équivalent (LREE) de l'Yttrobetafite.



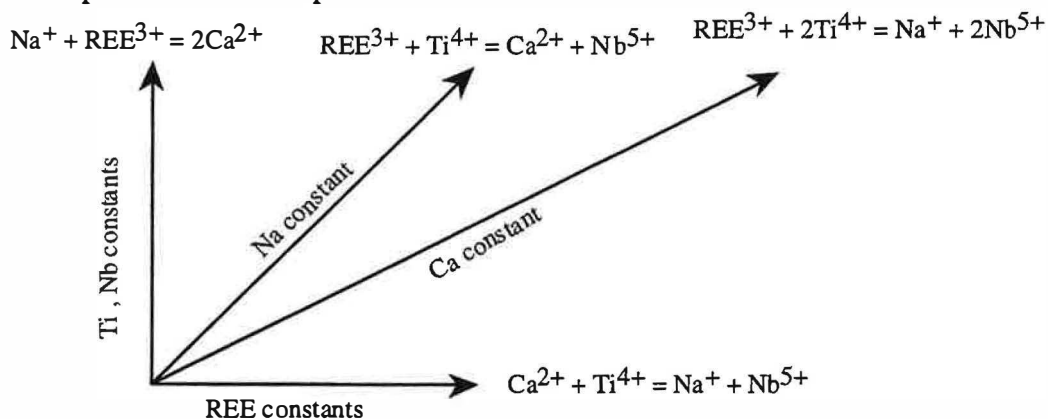
Cette substitution est réalisée à Ca constant, elle implique la présence du pôle  $\text{CaREETi}_2\text{O}_6(\text{OH},\text{F})$  (Burt, 1989). On peut déduire des substitutions (5) et (6) un quatrième schéma de substitution à REE constants:



Cette substitution génère le pôle Calciobetafite  $\text{Ca}_2\text{TiNbO}_6(\text{OH},\text{F})$ .

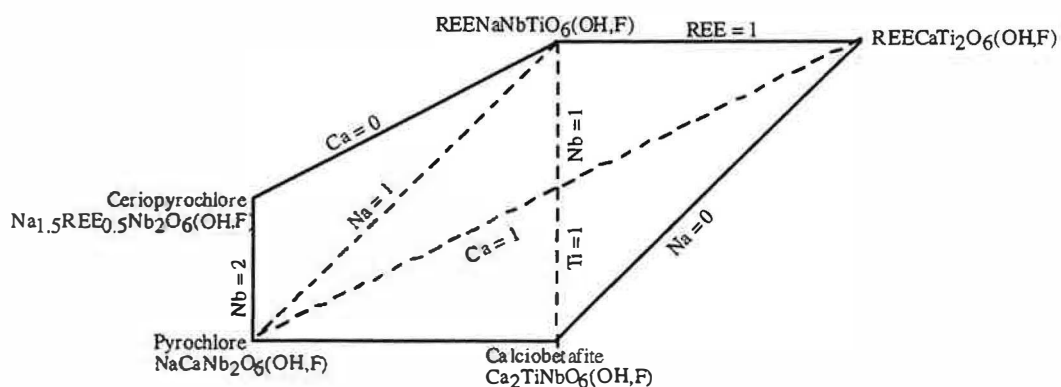
**Remarque:** Comme nous l'avons signalé dans le tableau VI-1, 20 % de substitutions dans le site A suffisent pour fixer le préfixe du nom du minéral dans la classification des minéraux du groupe du pyrochlore (Hogarth, 1977).

La figure VI-11 montre une représentation vectorielle de ces quatre substitutions. Les axes orthogonaux choisis comme vecteurs unitaires sont la substitution (7) représentant l'axe horizontal (REE constant) et la substitution (4) comme axe vertical (Ti, Nb constants). Dans ce diagramme, la substitution (5) à Na constant est représentée par un vecteur de pente 1, tandis que la substitution (6) à Ca constant est matérialisée par un vecteur de pente 1/2.



**Figure VI-11:** Diagramme vectoriel représentant les substitutions (4), (5), (6) et (7) impliquées dans l'introduction de terres rares dans le site A des pyrochlores.

La figure VI-12 montre une représentation planaire des pôles générés par les quatre substitutions (4), (5), (6) et (7).

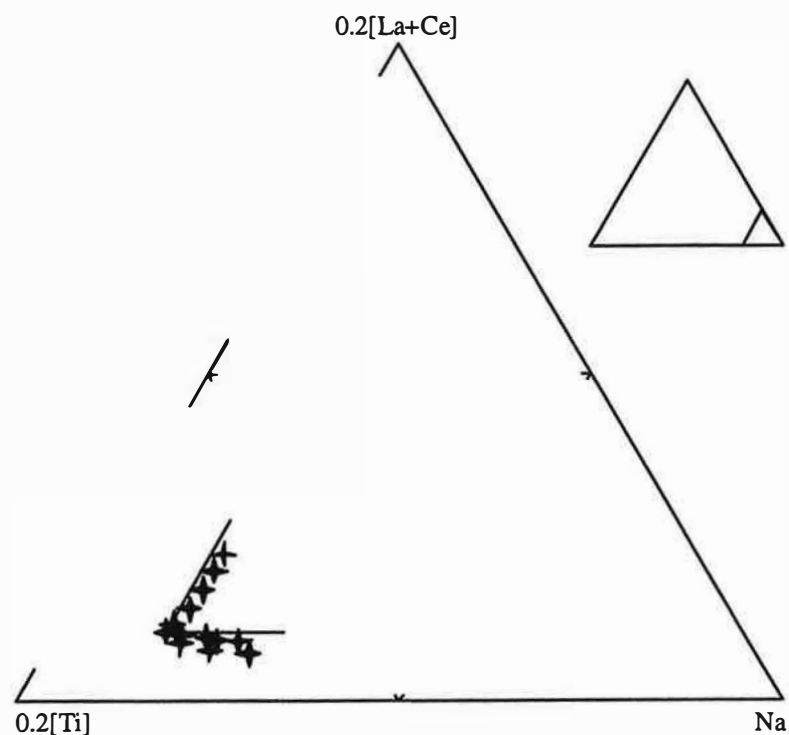


**Figure VI-12:** Diagramme vectoriel planaire montrant les pôles générés par les substitutions (4), (5), (6) et (7) mentionnées plus haut.

Dans le diagramme triangulaire REE-Ti-Na (figure VI-13), les points représentatifs des pyrochlores des sövites montrent deux tendances bien individualisées, la première suivant une ligne à Na constant montrant que, dans ce cas les terres rares sont introduites dans le site A par la substitution (5) et une deuxième tendance

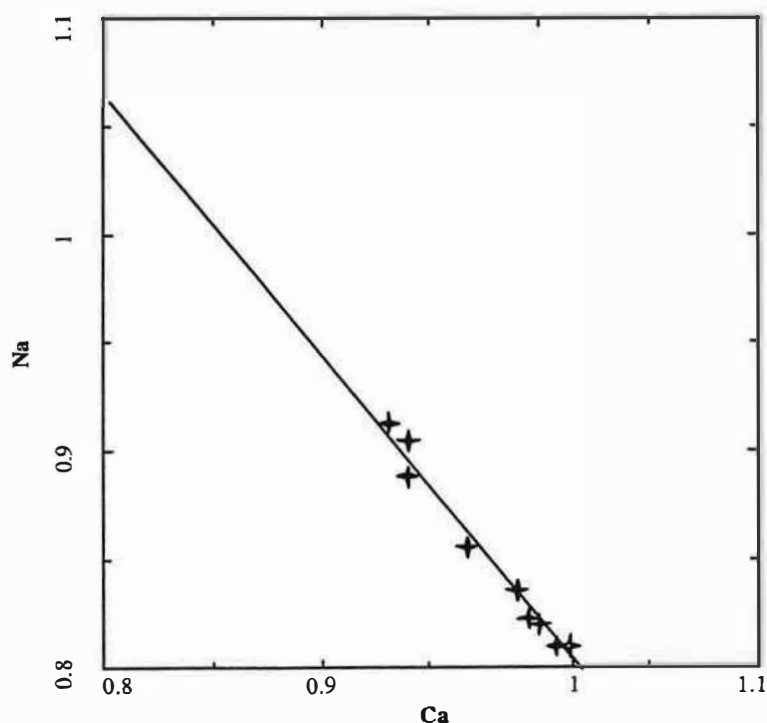
(pour les points moins riches en terres rares) s'approchant d'une droite à REE constant résultant de la substitution (7), comme en témoigne aussi le diagramme Na en fonction de Ca (figure VI-14) avec une droite de pente -1.19.

Facies: + SOV



**Figure VI-13:** Diagramme triangulaire (La + Ce)-Ti-Na en nombre d'atomes par formule unitaire des pyrochlores des sövites.

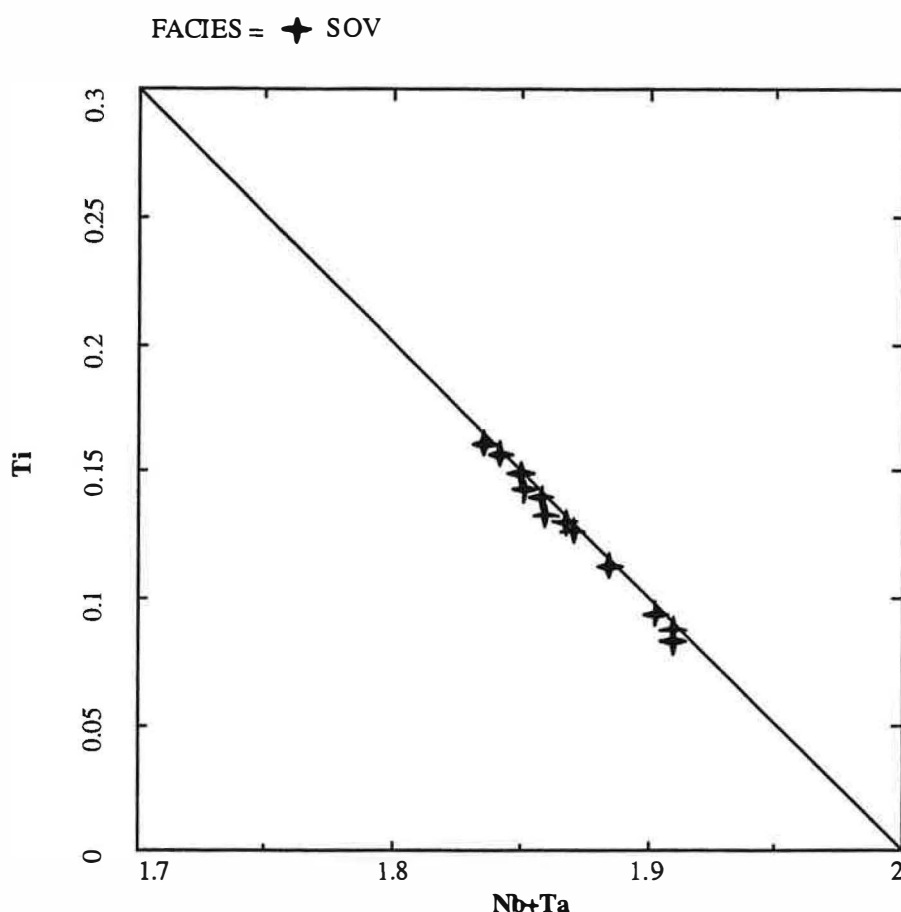
FACIES = + SOV



**Figure VI-14:** Diagramme Na en fonction de Ca avec les points représentatifs de la deuxième tendance (à REE constants) de la figure précédente.

Sur le diagramme Ti en fonction de Nb (**figure VI-15**), les points représentatifs des pyrochlores dans les sövites (toutes tendances confondues) se répartissent suivant une droite de pente -1, marquant ainsi le même rapport Ti/Nb dans les substitutions (5) et (7) mises en jeu.

**Remarque:** Dans les pyrochlores des sövites, la substitution isomorphique du Ta au Nb reste très limitée.

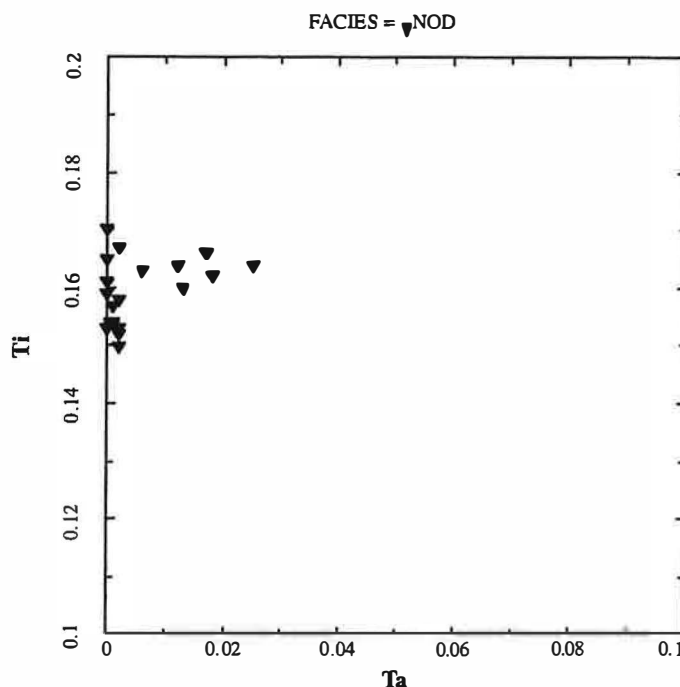


**Figure VI-15:** Diagramme Ti en fonction de (Nb + Ta) des pyrochlores des sövites.

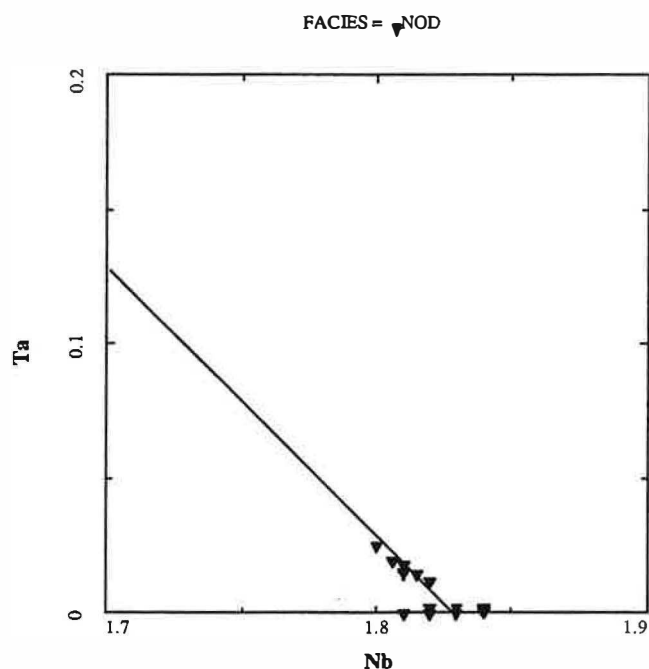
#### d- Cas des pyrochlores des nodules

Rappelons que la composition des pyrochlores des nodules est assez variable. Deux principaux types coexistent ; des termes riches en Ta proches de la composition des pyrochlores dans les syénites et des termes pauvres en Ta montrant des affinités avec les pyrochlores des sövites.

Ainsi, sur le diagramme Ti en fonction de Ta (**figure VI-16**), les points représentatifs des pyrochlores relativement riches en Ta s'alignent suivant une ligne à Ti constant montrant que c'est la substitution (1) isomorphique entre Ta et Nb qui est mise en jeu. Cette équation de substitution est confirmée par la bonne corrélation négative (proche de -1) notée pour Nb-Ta (**figure VI-17**).



**Figure VI-16:** Diagramme Ti en fonction de Ta des pyrochlores des nodules.



**Figure VI-17:** Diagramme Ta en fonction de Nb des pyrochlores des nodules.

Les pyrochlores pauvres en Ta présentent une composition si hétérogène qu'il nous était difficile d'établir des relations entre éléments.

#### **IV- EFFETS DE L'ALTERATION HYDROTHERMALE SUR LE PYROCHLORE**

Dans les études antérieures menées sur le complexe de Lueshe (Van Wambeke, 1965; Maravic, 1989; Wall et al., 1996), l'accent a été exclusivement mis sur le pyrochlore magmatique et ses interactions avec les eaux météoriques. L'examen des nombreux clichés MEB, des analyses chimiques à la microsonde et des images X de répartition d'éléments, ainsi que la caractérisation des paragenèses minérales faites au cours de la présente étude montre l'existence d'une altération hydrothermale des pyrochlores. Les transformations



hydrothermales de ces minéraux provoquent de fortes variations de leur composition qui se marquent surtout par un départ du Na et du Ca du site A, un remplacement partiel du Ca par Sr et/ou les LREE, un lessivage du F du site Y et une hydratation. L'introduction de Fe et Si dans le site B (qui est anticorrélée à un départ du Nb) confère à ces éléments un rôle essentiel dans la caractérisation des pyrochlores hydrothermalisés.

### 1- Autres minéraux hydrothermaux de niobium

Incontestablement le principal minéral porteur du Nb dans le complexe de Lueshe est le pyrochlore, néanmoins d'autres minéraux vecteurs de Nb ont été décrits par différents auteurs (Safiannikoff, 1959; Van Wambeke, 1965; Maravic, 1989; Wall et al., 1993). Il s'agit en l'occurrence de très faibles quantités de fersmite, de columbite, de baotite et de lueshite.

#### A- Lueshite $\text{NaNbO}_3$

Elle est présente exclusivement au NW du complexe près du sommet de la colline de Butora (Safiannikoff, 1959; Van Wambeke, 1965; Maravic, 1989). Elle est limitée à une faible zone latéritisée, située au niveau du contact entre carbonatite calcitique et syénite. L'étendue de la zone à lueshite est d'environ 30m. Les grains de lueshite de taille centimétrique se présentent sous forme de cristaux cubiques de couleur noir. Ces minéraux renferment des inclusions d'apatite et de vermiculite. La **figure VI-18** représente un grain de lueshite avec ses inclusions d'apatites.

La composition chimique de la lueshite donnée par Van Wambecke (1965) est la suivante (**Tableau VI-3**):

| Eléments analysés | Valeur corrigée * | La2O3 | 0.28  |
|-------------------|-------------------|-------|-------|
| Na2O              | 16.66             | Nd2O3 | 0.14  |
| K2O               | 0.06              | Sm2O3 | 0.02  |
| CaO               | 0.07              | Pr2O3 | 0.007 |
| SrO               | 0.02              | Y2O3  | 0.002 |
| FeO               | 0.21              | Nb2O5 | 77.10 |
| MgO               | 0.09              | Ta2O5 | 0.26  |
| ThO2              | 0.83              | TiO2  | 2.83  |
| U3O8              | 0.008             | ZrO2  | 0.10  |
| PbO               | 0.07              | Fe2O3 | 0.08  |
| MnO               | 0.01              | V2O5  | 0.009 |
| Ce2O3             | 0.90              | H2O   | 0.22  |

**Tableau VI-3:** Composition chimique de la Lueshite.

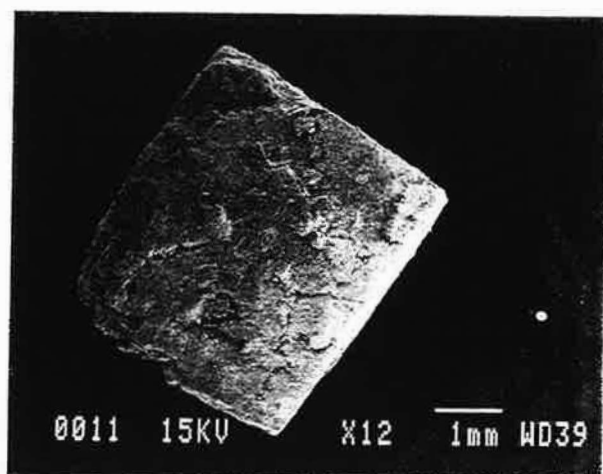
\* Analyse corrigée des impuretés (apatite et vermiculite) et ramenée à 100%.

Wambecke (1965).

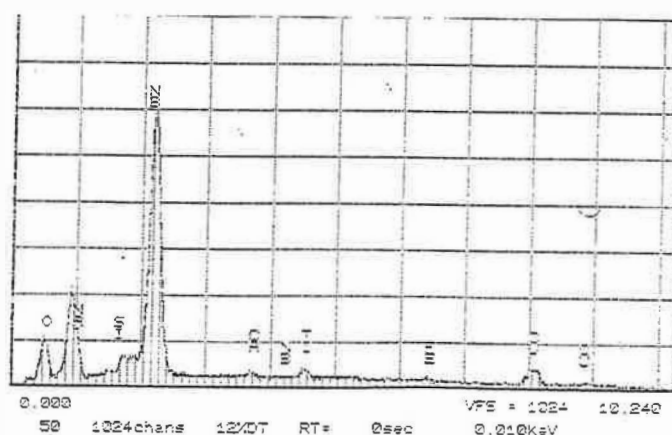
Malgré l'absence de site calcique susceptible de favoriser l'introduction des terres rares dans la structure de la lueshite, les teneurs en REE ( $\Sigma\text{REE} = 1.4\%$  oxydes) demeurent relativement plus fortes que celles du pyrochlore magmatique, de même le fractionnement entre terres rares légères et terres rares lourdes ( $\text{LREE/HREE} = 600$ ) est plus fort que celui des pyrochlores frais. La lueshite se caractérise également par un rapport Ta/Nb d'environ 1/250.

#### B- Fersmite ( $\text{Ca Nb}_2 \text{O}_6$ )

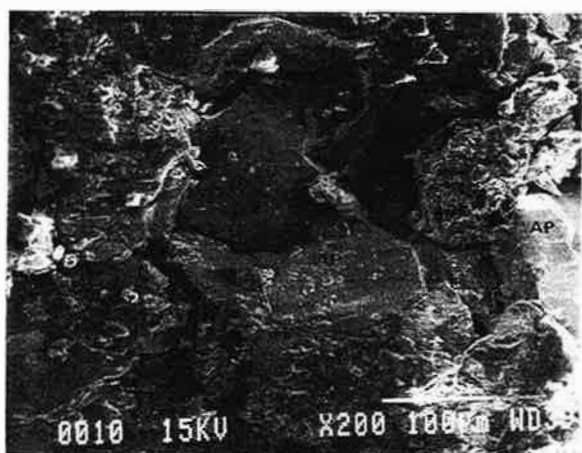
Ce minéral a déjà été observé dans certaines carbonatites, soit comme un produit de remplacement du pyrochlore (Heinrich, 1966; Kapustin, 1980), soit sous forme de cristaux isolés. Les premières descriptions de ce minéral dans la carbonatite de Lueshe ont été



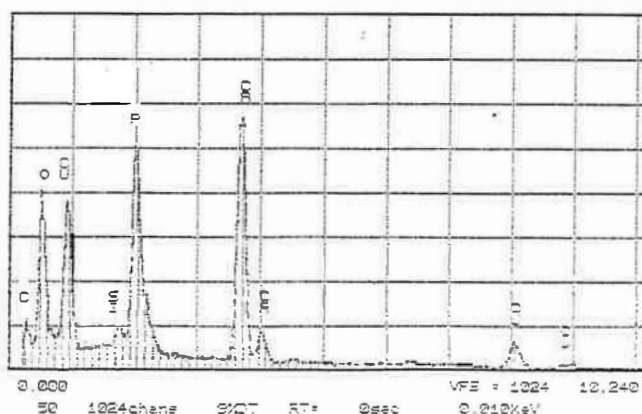
**A:** Grain centimétrique de lueshite (MEB-électrons secondaires).



**B:** Spectre en énergie dispersive de la lueshite



**C:** Détail de la surface (MEB-électrons secondaires) du cristal de la lueshite montrant les inclusions d'apatites (AP).



**D:** Spectre en énergie dispersive de l'apatite

**Figure VI-18:** montrant un cristal cubique de lueshite avec ses inclusions d'apatites..

faites par Van Wambeke (1965). Cet auteur décrit deux générations de fersmite, une fersmite I bien cristallisée sous forme d'aiguilles tapissant les parois de microgéodes, associée à une colombite I pseudomorphosant le pyrochlore. Cette fersmite I est à mettre en relation avec une colombitisation des pyrochlores. La fersmite II hydratée et finement cristalline résulte d'une fersmitisation des colombites se traduisant par le développement de veinules (à fersmite) à l'intérieur de la colombite. Le **tableau VI-4** donne une analyse de la fersmite II.

|                                   |      |                                    |      |                                    |      |                                    |       |
|-----------------------------------|------|------------------------------------|------|------------------------------------|------|------------------------------------|-------|
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>            | 0.23 | <b>FeO</b>                         | 2.05 | <b>Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.98 | <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 75.06 |
| <b>CaO</b>                        | 5.74 | <b>Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 1.38 | <b>Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.57 | <b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 0.39  |
| <b>SrO</b>                        | 0.18 | <b>La<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.22 | <b>Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.81 | <b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>  | 0.30  |
| <b>MnO</b>                        | 0.09 | <b>Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.92 | <b>Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.23 | <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 4.21  |
| <b>PbO</b>                        | 0.16 | <b>Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.15 | <b>Ho<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.11 | <b>ZrO<sub>2</sub></b>             | 0.46  |
| <b>ThO<sub>2</sub></b>            | 0.26 | <b>Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.31 | <b>Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.03 | <b>SnO<sub>2</sub></b>             | 0.05  |
| <b>U<sub>3</sub>O<sub>8</sub></b> | 0.57 | <b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>  | 2.18 | <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.06 | <b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b>  | 2.31  |

**Tableau VI-4:** Analyse de fersmite II corrigée des impuretés et ramenée à 100% (d'après Van Wambeke, 1965).

Les fersmites se caractérisent chimiquement aussi bien par leur richesse en terres rares ( $\Sigma\text{REE} = 7.9 \%$ ) que par le fractionnement entre terres rares légères et terres rares lourdes, le rapport LREE/HREE est compris entre 1.1 et 2. Le rapport Ta/Nb pour les fersmites II est de l'ordre de 1/160.

Par ailleurs, la fersmite II a subi une altération supergène, cette dernière a participé pour une large part dans l'hydratation de la fersmite II ; du lessivage partiel de son site A, ainsi que dans le développement de la goëthite qui lui est associée.

### C- Columbite ( $\text{Fe Nb}_2\text{O}_6$ )

De façon générale, la columbite apparaît comme un produit de remplacement tardif du pyrochlore dans les carbonatites (James, 1958; Heinrich, 1966; Kapustin, 1980), d'autres observations texturales, morphologiques et chimiques suggérant plutôt une origine primaire (magmatique). Safiannikoff (1959) fût le premier auteur à identifier la columbite dans la carbonatite de Lueshe. Van Wambeke (1965) décrit par la suite deux générations de columbite, une columbite I noire pseudomorphosant le pyrochlore (elle-même pseudomorphosée par la fersmite II) et une columbite II brune qui ne représente qu'un stade plus avancé de la fersmitisation de la columbite I. Ce même auteur donne des analyses chimiques de ces deux types de columbite tout en mentionnant la présence de nombreuses impuretés (apatite, ilménite, rutile, fersmite, goëthite, pyrochlore) dans le matériel séparé. Des travaux plus récents (Wall et al., 1993) montrent des cristaux de columbite d'environ 200  $\mu\text{m}$  en intercroissance avec de la baotite. Le **tableau VI-5** donne une analyse moyenne de ce minéral effectuée par ces derniers auteurs. Le rapport Ta/Nb dans la columbite est de 1/112.

|                                    | <b>BAOTITE</b>           |                         | <b>COLUMBITE</b> |
|------------------------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
|                                    | <b>Zone pauvre en Nb</b> | <b>Zone riche en Nb</b> |                  |
| <b>Na<sub>2</sub>O</b>             | 0.08                     | 0.04                    | 0.00             |
| <b>MgO</b>                         | 0                        | 0.00                    | 0.18             |
| <b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 0.42                     | 0.40                    | 0.01             |
| <b>SiO<sub>2</sub></b>             | 14                       | 13.35                   | 0.00             |
| <b>CaO</b>                         | 0.01                     | 0.03                    | 0.18             |
| <b>TiO<sub>2</sub></b>             | 20.16                    | 7.89                    | 1.87             |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> | 5.23                     | 8.83                    | 21.41            |
| <b>SrO</b>                         | 0.27                     | 0.11                    | 0.04             |
| <b>Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 18.83                    | 30.18                   | 74.77            |
| <b>BaO</b>                         | 37.74                    | 35.75                   | 0.06             |
| <b>Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b> | 0.47                     | 0.47                    | 0.57             |
| <b>Cl</b>                          | 2.18                     | 2.07                    | 0.01             |
| <b>F</b>                           | 0.02                     | 0.00                    | 0.05             |
| <b>TOTAL</b>                       | 99.41                    | 99.12                   | 99.15            |

*Tableau VI-5: Analyses de columbite et de baotite (d'après Wall et al., 1993).*

### **C- Baotite (Ba<sub>4</sub>(Ti,Nb)<sub>8</sub>Si<sub>14</sub>O<sub>28</sub>Cl)**

Observé par Wall et al. (1993), ce minéral dont la présence est très limitée apparaît sous forme de grains subautomorphes d'une taille de l'ordre d'une centaine de microns. Les cristaux de baotite montrent des zonations répétitives sombres pauvres en Nb et claires riches en Nb (**Tableau VI-5**).

## **2- Mode d'occurrence des pyrochlores altérés par les fluides hydrothermaux**

Ces pyrochlores sont présents uniquement dans les échantillons avec une altération hydrothermale bien marquée. Dans les carbonatites, ils sont le plus souvent spatialement associés aux microveines de dissolution, dans lesquelles on peut observer une paragenèse hydrothermale à ancylite ; célestite et strontianite (**Chapitre V**). De même, au niveau des nodules, l'altération des pyrochlores est associée à la dissolution des carbonates et la précipitation des phases hydrothermales représentées par la parisite, la synchysite et la barytine (**Chapitre V**).

## **2- Variations chimiques**

### **A- Mobilité des éléments**

Les cristaux de pyrochlores altérés, montrant à leur périphérie ou dans leurs microfractures des franges réactionnelles moins riches en Na, Ca et F et leur remplacement par des termes hydratés plus strontianiques et/ou riche en LREE, ont été préalablement repérés par imagerie X d'éléments et photo MEB en électrons rétrodiffusés. A l'aide de la microsonde, nous avons d'abord analysé (avec les mêmes conditions analytiques que pour le pyrochlore frais), plusieurs grains en réalisant des points dans les différentes zones. De plus, des grains présentant une frange périphérique d'altération hydrothermale bien marquée ont été analysés par des traversées, à raison d'une analyse tout les 4 µm.

L'altération hydrothermale a influencé de manière conséquente la composition chimique des pyrochlores, comme le montrent quelques analyses représentatives (**Tableau VI-6**) des pyrochlores frais (FPYR) et des pyrochlores hydrothermalisés (HPYR), ces derniers

présentent un état d'hydratation prononcé, avec des totaux d'analyses de l'ordre de 95%, des diminutions en Nb, ainsi qu'une forte diminution des teneurs en Ca, Na (total site A) et F. Des valeurs dans l'ensemble plus élevées en Sr, LREE, Fe et Si, sont à noter. Les variations chimiques des éléments cités, et l'état d'hydratation, fournissent un bon indicateur chimique du degré d'altération des pyrochlores.

| Minéral<br>Facies | FPYR<br>SOV | FPYR<br>SOV | FPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | FPYR<br>NOD | FPYR<br>NOD | HPYR<br>NOD | HPYR<br>NOD |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Na2O              | 7.05        | 7.73        | 7.14        | 2.4         | 1.44        | 3.16        | 7.26        | 6.46        | 4.74        | 6.7         |
| Al2O3             | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          | nd          |
| SiO2              | 0.011       | 0.073       | 0.126       | 1.83        | 1.59        | 1.04        | 0.263       | 0.379       | 2.44        | 2.06        |
| K2O               | 0           | 0           | 0           | 0.282       | 0.131       | 0.113       | 0.007       | 0.008       | 0.084       | 0.075       |
| CaO               | 13.6        | 13.81       | 13.48       | 8.8         | 9.92        | 11.86       | 14.63       | 14.07       | 13.24       | 10.77       |
| TiO2              | 2.93        | 3.29        | 3.28        | 2.93        | 3.5         | 3.3         | 3.36        | 3.19        | 3.35        | 3.53        |
| Fe2O3             | 0.05        | 0.13        | 0.25        | 1.87        | 2.03        | 1.49        | 0           | 0.27        | 1.42        | 0.02        |
| SrO               | 1.11        | 1.06        | 1.46        | 5.83        | 5.56        | 3.71        | 1.15        | 1.46        | 1.66        | 0.958       |
| Y2O3              | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        | < ld        |
| ZrO2              | 0           | 0           | 0.016       | 0.02        | 0           | 0           | 0           | 0.076       | 0           | 0.009       |
| Nb2O5             | 68.5        | 67.84       | 67.38       | 64.3        | 66.46       | 65.64       | 67.15       | 68.03       | 63.62       | 65.22       |
| BaO               | 0.07        | 0           | 0.04        | 0.015       | 0.603       | 0.174       | 0           | 0.04        | 0.43        | 0.36        |
| La2O3             | 0.632       | 0.307       | 0.327       | 1.47        | 0.399       | 0.256       | 0.038       | 0.022       | 0.081       | 0.222       |
| Ce2O3             | 0.889       | 0.58        | 0.758       | 3.06        | 0.796       | 0.96        | 0.328       | 0.354       | 0.396       | 0.349       |
| Ta2O5             | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0           | 0.918       | 0           | 0           |
| F                 | 4.97        | 5.66        | 4.88        | 1.73        | 2.31        | 2.85        | 6.04        | 4.84        | 4.97        | 5.08        |
| total             | 99.812      | 100.48      | 99.137      | 94.537      | 94.739      | 94.553      | 100.226     | 100.117     | 96.431      | 95.353      |

< ld = inférieur à la limite de détection de la microsonde.

nd = élément non dosé.

Formule structurale calculée sur la base total site B = 2

| Mineral<br>Facies | FPYR<br>SOV | FPYR<br>SOV | FPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | HPYR<br>SOV | FPYR<br>NOD | FPYR<br>NOD | HPYR<br>NOD | HPYR<br>NOD |
|-------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Na                | 0.823       | 0.8999      | 0.8328      | 0.2696      | 0.156       | 0.3571      | 0.8494      | 0.7363      | 0.5284      | 0.7593      |
| K                 | 0           | 0           | 0           | 0.0208      | 0.0093      | 0.0084      | 0.0005      | 0.0006      | 0.0062      | 0.0056      |
| Ca                | 0.8773      | 0.8883      | 0.8688      | 0.5463      | 0.5939      | 0.7406      | 0.9458      | 0.8862      | 0.8156      | 0.6745      |
| Sr                | 0.0251      | 0.0239      | 0.033       | 0.1269      | 0.1167      | 0.0812      | 0.0261      | 0.0322      | 0.0358      | 0.021       |
| Y                 | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           | -           |
| Ba                | 0.0017      | 0           | 0.0009      | 0.0003      | 0.0132      | 0.004       | 0           | 0.0009      | 0.0097      | 0.0082      |
| La                | 0.014       | 0.0068      | 0.0073      | 0.0314      | 0.0082      | 0.0055      | 0.0008      | 0.0005      | 0.0017      | 0.0048      |
| Ce                | 0.0196      | 0.0127      | 0.0167      | 0.0649      | 0.0163      | 0.0205      | 0.0072      | 0.0076      | 0.0083      | 0.0075      |
| total site A      | 1.7607      | 1.8316      | 1.7594      | 1.0603      | 0.9136      | 1.2173      | 1.8299      | 1.6644      | 1.4057      | 1.4809      |

|              |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Al           | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      | -      |
| Si           | 0.0007 | 0.0044 | 0.0076 | 0.106  | 0.0888 | 0.0606 | 0.0159 | 0.0223 | 0.1403 | 0.1204 |
| Ti           | 0.1327 | 0.1485 | 0.1484 | 0.1277 | 0.1471 | 0.1446 | 0.1525 | 0.141  | 0.1448 | 0.1552 |
| Fe           | 0.0023 | 0.0059 | 0.0113 | 0.0815 | 0.0853 | 0.0653 | 0      | 0.0119 | 0.0614 | 0.0009 |
| Zr           | 0      | 0      | 0.0005 | 0.0006 | 0      | 0      | 0      | 0.0022 | 0      | 0.0003 |
| Nb           | 1.8644 | 1.8412 | 1.8323 | 1.6842 | 1.6788 | 1.7294 | 1.8317 | 1.8079 | 1.6535 | 1.7233 |
| Ta           | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0      | 0.0147 | 0      | 0      |
| total site B | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      |

|         |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| total O | 6.2971 | 6.3091 | 6.2655 | 5.7646 | 5.6399 | 5.8796 | 6.3248 | 6.2053 | 5.9395 | 5.9658 |
| F       | 0.9464 | 1.0747 | 0.9284 | 0.317  | 0.4082 | 0.5253 | 1.1526 | 0.8999 | 0.9037 | 0.9391 |

**Tableau VI-6:** Analyses représentatives des pyrochlores frais et des pyrochlores hydrothermalisés provenant de sövites et de nodules.

**Remarque:** Fe total considéré comme  $Fe_2O_3$  et Ce total considéré comme  $Ce_2O_3$ .

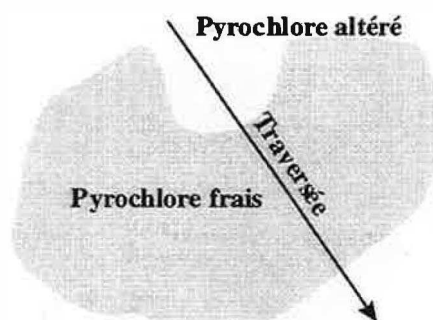
## B- Zonation des cristaux altérés du pyrochlore

Les cristaux de pyrochlores altérés montrent des variations géochimiques qui se caractérisent le plus souvent par une frange périphérique à laquelle vient s'ajouter parfois des zones de transformations distribuées le long de microfractures. Ces zones de transformations peuvent avoir une taille de quelques microns à quelques dizaines de microns.

Afin de vérifier le degré d'homogénéité des pyrochlores altérés, ainsi que le mode de distribution des éléments chimiques à l'échelle du grain au cours de l'altération hydrothermale, des cristaux provenant de sövites ont été étudiés à la microsonde de l'Ecole des Mines de Fontainebleau en imagerie X. Les images ainsi réalisées montrent que (**figures VI-19 et VI-20**):

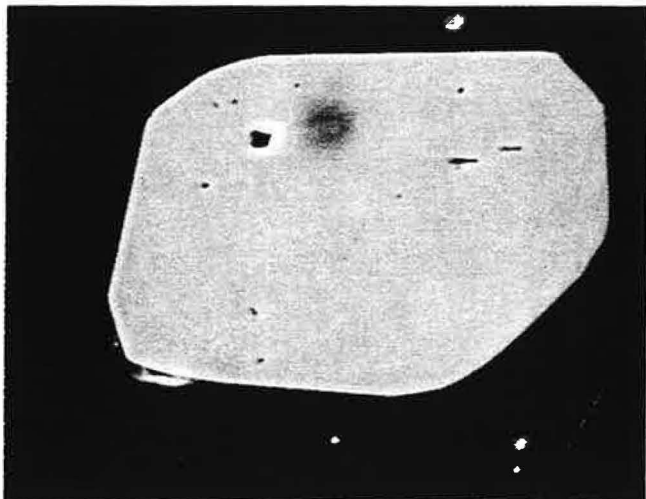
- les grains de pyrochlores altérés sont zonés, avec une bande périphérique bien marquée par des variations dans les teneurs des éléments,
- la frange réactionnelle d'altération hydrothermale moule de manière presque continue la forme du grain, toutefois dans la partie sommitale du grain étudié se trouve un "golfe" de transformation plus large,
- le Ca est appauvri dans la zone altérée,
- la carte de répartition de Sr est anticorrélée à celle de Ca, le strontium étant fortement enrichi dans les zones transformées,
- la frange d'altération est également enrichie en LREE avec une présence marquée de Ce par rapport à La,
- la distribution de K est aussi liée à la zone transformée du pyrochlore,
- l'enrichissement en Ba dans la bande d'altération reste plutôt discret.

La **Figure VI-21** représente une traversée du même grain étudié par image X. Le sens et la longueur de la traversée (**T<sub>1</sub>**) ont été matérialisés sur la **figure VI-21**.

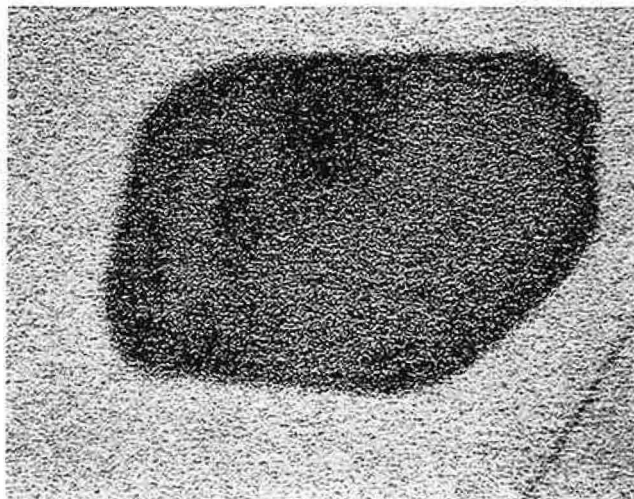


**Figure VI-21:** Schéma du grain du pyrochlore hydrothermalisé dans lequel sont matérialisés le sens et la longueur de la traversée.

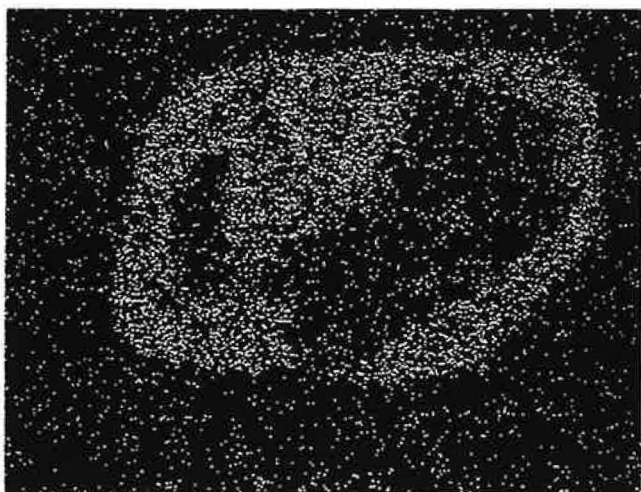
Il est clair que deux zones s'individualisent (**figure VI-22 A-B-C**), la première appelée zone fraîche, présente les teneurs les plus élevées en Ca, Na, F et Nb, la deuxième zone, nommée zone altérée se caractérise par une chute brutale des teneurs de ces éléments. Cette chute est accompagnée d'un accroissement des quantités de Sr, Ce, La, Ba, K, Si et Fe. On peut relever, d'une part un certain mimétisme de comportement entre Na et F, d'autre part une anticorrélation nette entre Ca et Sr. Les variations des teneurs peuvent porter sur quelques pour-cents. Na et F subissent un lessivage avoisinant 100%. L'enrichissement en Ce (vu en imagerie X) est plus marqué que celui de La et le total des REE dans les pyrochlores altérés peut s'accroître d'un facteur de 4. Les teneurs en SrO dans la zone altérée peuvent être multipliées par un facteur 9. Dans les zones altérées les teneurs en SiO<sub>2</sub> peuvent être multipliées par 7. De même, les quantités en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent être 5 fois supérieures à celles des parties non transformées. A la différence du Nb, Ti demeure pratiquement constant.



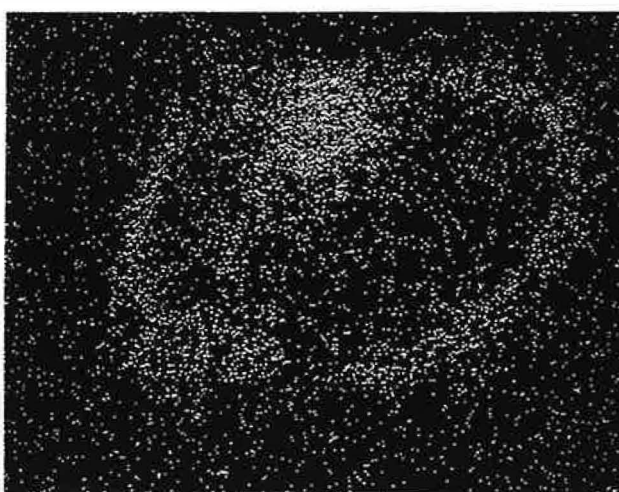
**A:** Cristal de pyrochlore hydrothermalisé  
(électrons secondaires, aggrandissement X800)



**B:** Image (X-Ray) caractéristique du Ca ( $K_{\alpha 1}$ ),  
X800.

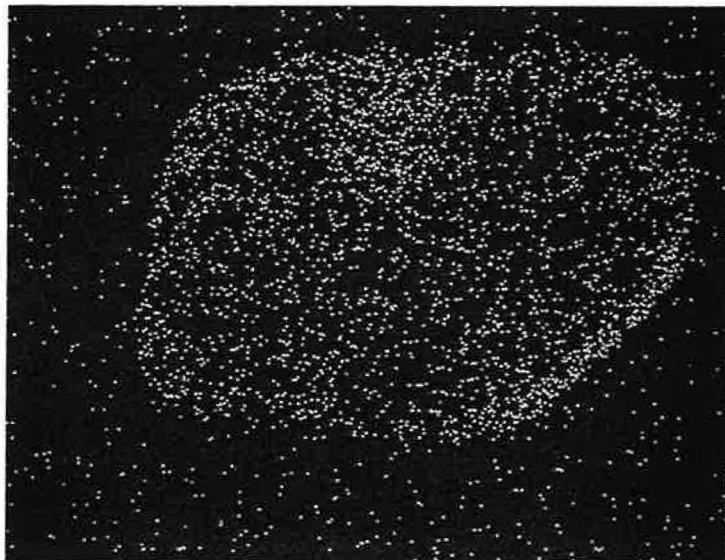


**C:** Image (X-Ray) caractéristique du Sr ( $L_{\alpha 1}$ ),  
X800



**D:** Image (X-Ray) caractéristique du K ( $K_{\alpha 1}$ ),  
X800.

**Figure VI-19:** Images X montrant la répartition de Ca, Sr et K d'un cristal du pyrochlore hydrothermalisé.



**A:** Image (X-Ray) caractéristique du Ce ( $L_{\alpha 1}$ ), X800.



**B:** Image (X-Ray) caractéristique du La ( $L_{\alpha 1}$ ), X800.



**C:** Image (X-Ray) caractéristique du Ba ( $L_{\alpha 1}$ ), X800.

**Figure VI-20:** Images X montrant la répartition de Ce, La et Ba du même cristal de la figure précédente.



Figure VI-22-A

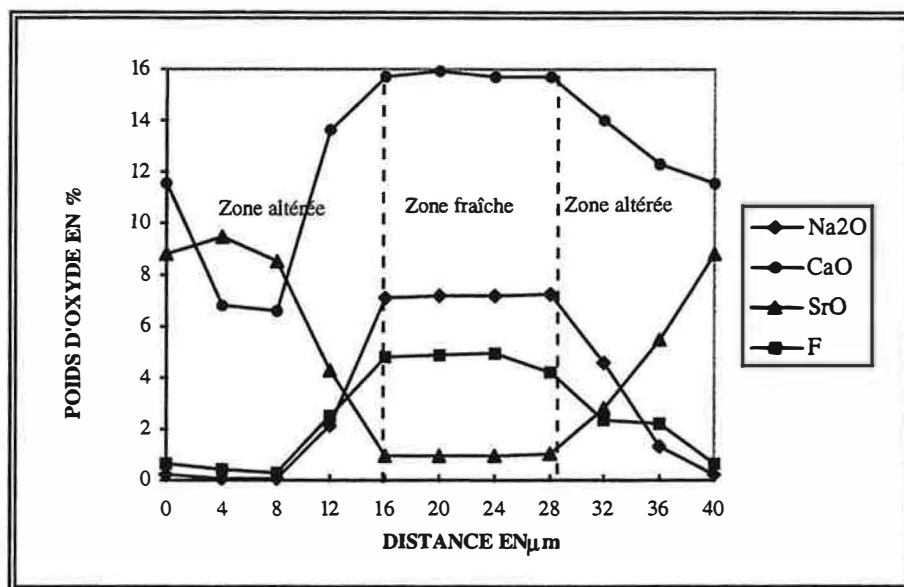


Figure VI-22-B

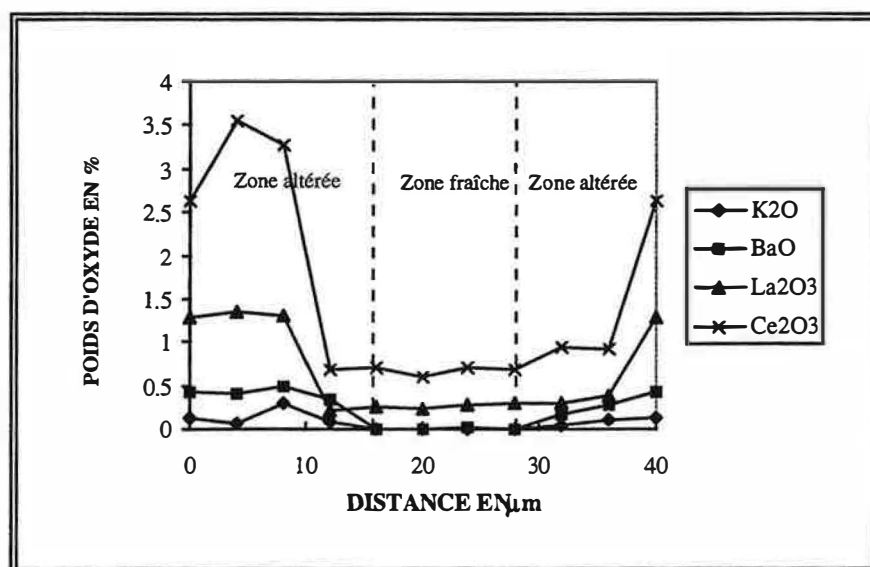


Figure VI-22-C

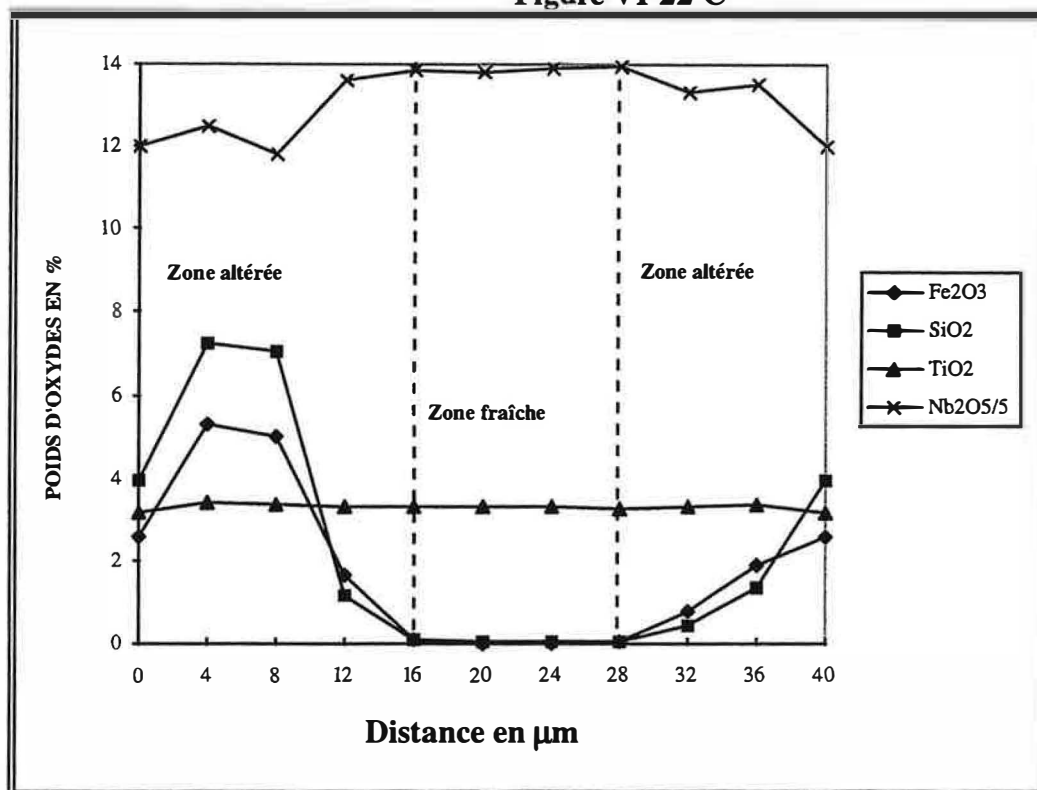


Figure VI-22: Répartitions d'éléments le long de la traversée  $T_1$  d'un grain de pyrochlore hydrothermalisé provenant d'une sövite:

A- Distribution en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  et  $\text{F}$ .

B- Distribution en  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ .

C- Distributions des principaux oxydes occupant le site B:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Du fait de la construction du graphique, les valeurs en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ont été divisées par 5 afin de s'approcher de l'échelle de variation des autres éléments occupant le site B de la figure VI-22. La gamme de variation de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est divisée par 5. Ainsi, la chute relative des valeurs en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  peut atteindre 10%.

### 3- STOECHIMETRIE

Comme pour les pyrochlores frais, le calcul des formules structurales est basé sur une somme égale à 2 des cations dans le site B (Borodin et al., 1957; Van Wambeke, 1970; Ercit & al., 1985; Lumpkin et al., 1986; Cerny et al., 1986)

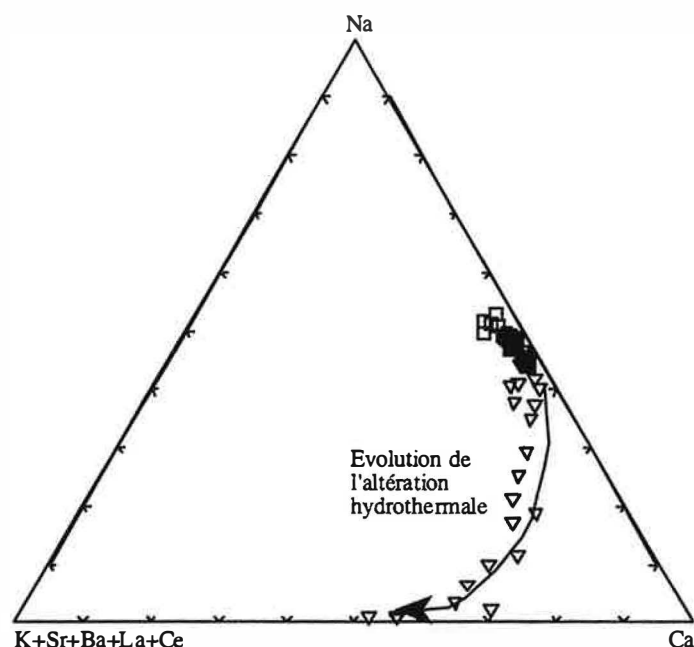
#### A- Site B

L'altération hydrothermale des pyrochlores dans les sövites a provoqué un léger départ du Nb du site B (figure VI-22). Ce lessivage est compensé par un enrichissement en Si et Fe. En revanche, Ti n'a pas subi de perturbations notables. Du fait des faibles teneurs en Ta dans les pyrochlores des sövites, "l'éventuelle" mobilité du Ta n'a pas pu être évaluée.

#### B- Site A

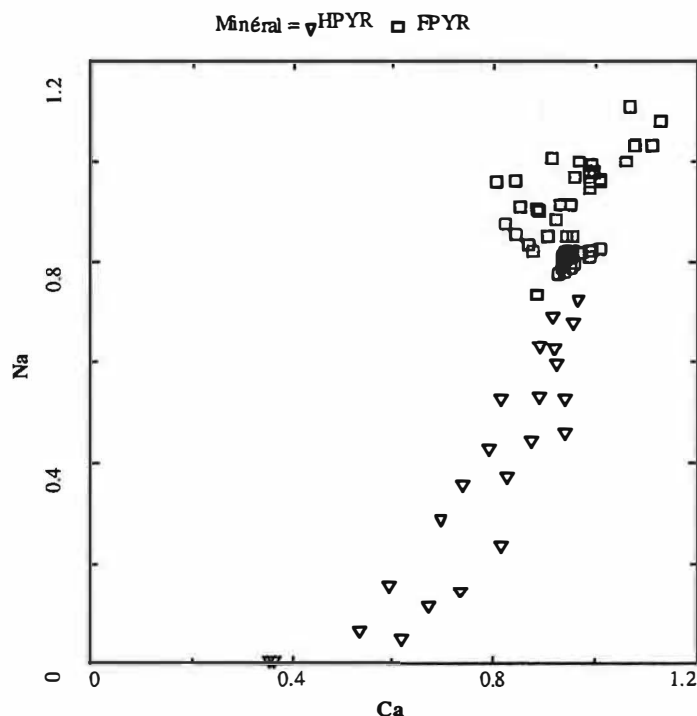
Le taux d'occupation du site A dans les pyrochlores altérés est de 71% alors qu'il est de 94% pour les pyrochlores frais. L'augmentation de 23% de la lacune au niveau du site A trouve sa justification dans un lessivage presque complet de Na, de même qu'une lixiviation non négligeable de Ca (Figure VI-23).

MINERA = ▽HPYR □FPYR



**Figure VI-23:** Lessivage de Na et Ca au cours de l'altération hydrothermale. Symboles: FPYR= Pyrochlore frais. HPYR= Pyrochlore hydrothermalisé.

Le lessivage de Na est beaucoup plus important que celui de Ca, cette lixiviation sélective entre cation alcalin (Na) et alcalino-terreux (Ca) est illustrée dans la figure VI-24.



**Figure VI-24:** Diagramme Na en fonction de Ca (en nombre d'atomes par formule unitaire = a f u) indiquant un lessivage sélectif de Na par rapport à Ca au cours de l'altération hydrothermale des pyrochlores. Mêmes symboles que dans la figure VI-23.

#### 4- ETUDE DES SUBSTITUTIONS

Dans le but d'une meilleure perception des schémas de substitutions mis en jeu lors des variations chimiques des pyrochlores altérés, une étude statistique multivariée par matrice de corrélation et projection sur les plans factoriels (Analyse en Composantes Principales A.C.P) a été réalisée à l'aide du logiciel Systat (version 5.1) sur les résultats des calculs de formules structurales.

**Remarque:** Seuls les résultats analytiques des pyrochlores hydrothermalisés provenant de sövites ont fait l'objet de ce traitement statistique en raison du nombre suffisant des analyses réalisées (ce qui n'était pas le cas des pyrochlores hydrothermalisés provenant des nodules).

##### A- Matrice de corrélation

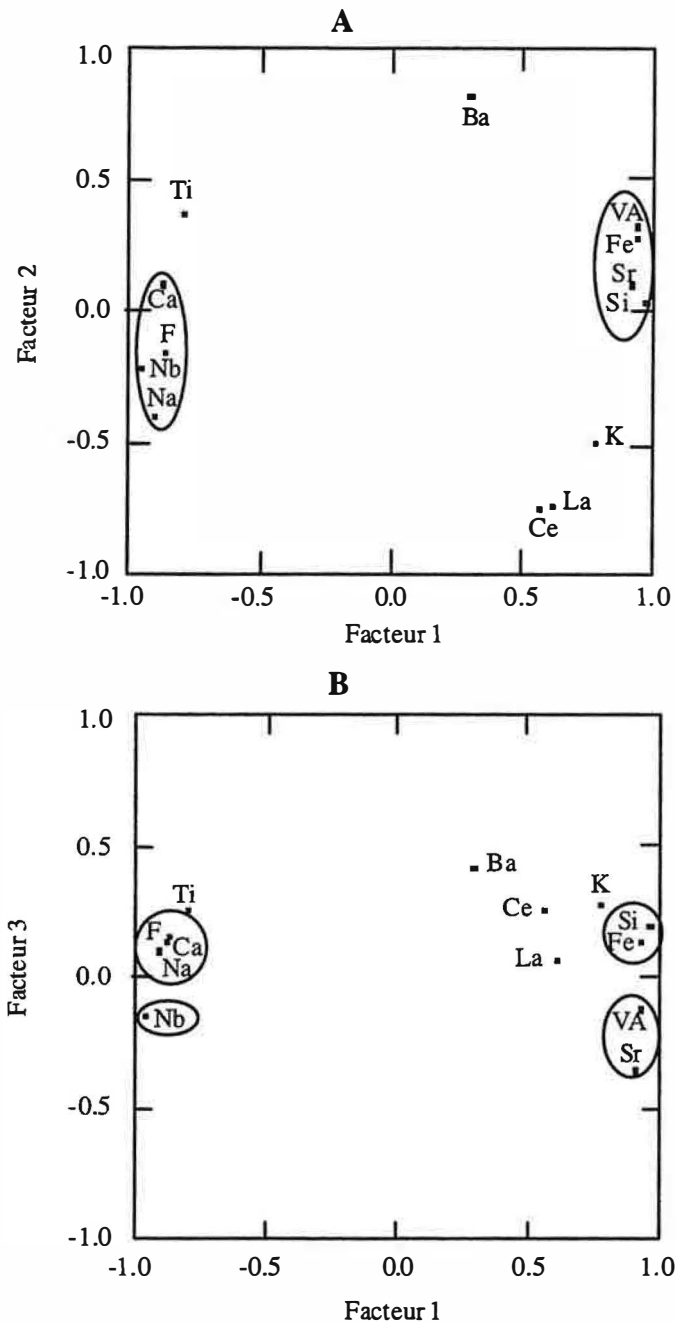
La matrice de corrélation (Tableau VI-7) montre des anticorrélations majeures entre Nb et le triplet (Si, Fe, Sr) avec respectivement des coefficients de -0.98, -0.99 et -0.88. Na est fortement corrélé à Nb avec un coefficient de 0.94 (et présente par conséquent des corrélations négatives avec le triplet (Si, Fe, Sr) et il est corrélé au F (0.88) et anticorrélé à VA (lacune du site A). Ca présente une nette anticorrélation vis à vis du Sr.

|    | Na           | K      | Ca          | Sr           | Ba     | La           | Ce     | VA           | Si           | Ti     | Fe           | Nb    | F |
|----|--------------|--------|-------------|--------------|--------|--------------|--------|--------------|--------------|--------|--------------|-------|---|
| Na | 1            |        |             |              |        |              |        |              |              |        |              |       |   |
| K  | -0.47        | 1      |             |              |        |              |        |              |              |        |              |       |   |
| Ca | 0.705        | -0.678 | 1           |              |        |              |        |              |              |        |              |       |   |
| Sr | <b>-0.88</b> | 0.554  | <b>-0.9</b> | 1            |        |              |        |              |              |        |              |       |   |
| Ba | -0.54        | -0.072 | -0.15       | 0.228        | 1      |              |        |              |              |        |              |       |   |
| La | -0.24        | 0.832  | -0.654      | 0.495        | -0.368 | 1            |        |              |              |        |              |       |   |
| Ce | -0.196       | 0.849  | -0.497      | 0.339        | -0.352 | <b>0.948</b> | 1      |              |              |        |              |       |   |
| VA | <b>-0.98</b> | 0.523  | -0.837      | 0.938        | 0.49   | 0.331        | 0.245  | 1            |              |        |              |       |   |
| Si | <b>-0.88</b> | 0.8    | -0.823      | 0.821        | 0.388  | 0.564        | 0.551  | <b>0.901</b> | 1            |        |              |       |   |
| Ti | 0.614        | -0.794 | 0.644       | -0.742       | 0.155  | -0.685       | -0.613 | -0.623       | -0.717       | 1      |              |       |   |
| Fe | <b>-0.96</b> | 0.642  | -0.724      | <b>0.818</b> | 0.543  | 0.34         | 0.342  | <b>0.945</b> | <b>0.957</b> | -0.645 | 1            |       |   |
| Nb | <b>0.939</b> | -0.678 | 0.802       | <b>-0.84</b> | -0.508 | -0.418       | -0.402 | <b>-0.95</b> | <b>-0.98</b> | 0.633  | <b>-0.99</b> | 1     |   |
| F  | <b>0.883</b> | -0.525 | 0.617       | -0.817       | -0.334 | -0.403       | -0.394 | -0.837       | -0.766       | 0.678  | -0.835       | 0.803 | 1 |

**Tableau VI-7:** Matrice de corrélation (Pearson) sur les éléments analysés dans les pyrochlores hydrothermalisés des sövites). Symbole: VA = lacune du site A..

##### B- Projections des variables sur les plans factoriels

Le traitement des analyses en ACP montre que 92% de l'information du système sont portés par les axes factoriels 1, 2 et 3 avec respectivement des pourcentages de variance expliquée de 67%, 20% et 5%. Les projections de variables dans les plans factoriels 1-2 et 1-3 (**figure VI-25 A et B**) permettent une bonne description des mécanismes des substitutions impliqués dans ce type d'altération.



**Figure VI-25:** ACP réalisée avec les analyses des pyrochlores hydrothermalisés. **A:** Projection des variables sur le plan factoriel 1-2. **B:** Projection des variables sur le plan factoriel 1-3.

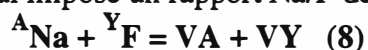
Dans le plan factoriel 1-2 (**figure VI-25A**) une anticorrélation très nette, portée par le facteur 1 existe entre l'ensemble (Na, F, Nb, Ca) et le groupe (Si, Sr, Fe, VA), le couple (La, Ce) porté plutôt par le facteur 2, varie indépendamment de ces éléments. Le facteur 1 joue ainsi un rôle d'indicateur (en termes de mobilité des éléments) des perturbations chimiques induites par l'altération hydrothermale des pyrochlores en opposant les éléments ayant subi un lessivage (Na, F, Ca, Nb) aux éléments ayant subi un enrichissement (Si, Fe, Sr, VA).

La projection des variables dans le plan factoriel 1-3 (**figure VI-25B**) apporte une meilleure précision des substitutions au niveau des sites A, Y et B. En effet, on note l'individualisation du triplet (Na, F, Ca) qui s'éloigne du Nb. L'ensemble formé par Na, F et Ca est anticorrélé au couple (VA, Sr), tandis que Nb est corrélé négativement au couple (Fe, Si).

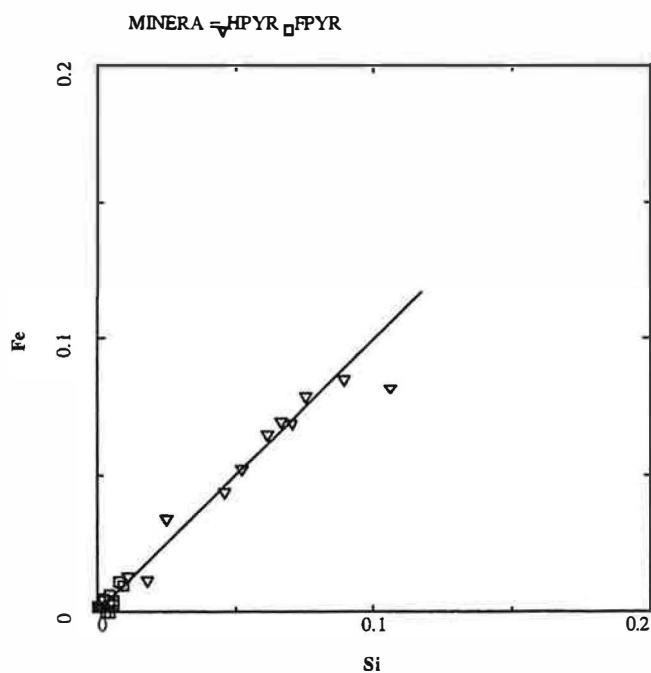
### C- Schémas de substitutions

Les relations entre les éléments, sur la base des analyses faites par ACP, mettent en évidence des substitutions au niveau du site B dans lesquelles seraient impliqués Nb, Si et Fe, et des substitutions au niveau des sites A et Y où interviennent Na, F, Ca et VA.

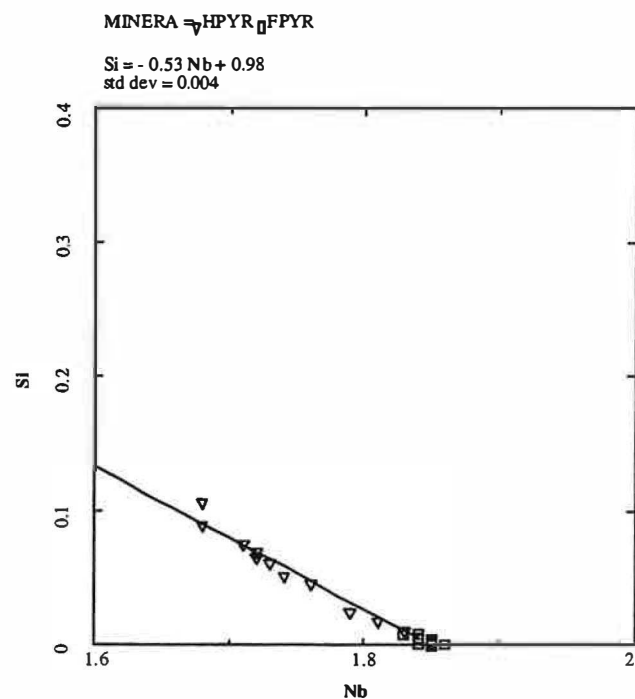
La substitution faisant intervenir Nb se révèle assez complexe, mais on peut néanmoins apporter des précisions sur les principales perturbations chimiques induites lors de l'altération hydrothermale des pyrochlores. L'enrichissement en  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  des pyrochlores altérés est étroitement lié au départ du  $\text{Nb}^{5+}$ . La **figure VI-26** montre une corrélation de l'ordre de 1 entre Si et Fe (exprimés en nombre d'atomes par formule unitaire). Cette substitution du Nb par Si (**figure VI-27**) et Fe (**figure VI-28**) imposerait donc des rapports Nb/Si et Nb/Fe de -1/2. Parker et Fleischer (1968) avaient déjà décrit des substitutions entre Nb et Fe et Si dans des pyroxènes. De plus une comparaison entre rayons ioniques (rayons ioniques d'après Shannon, 1976) du Nb (0.64) et  $\text{Fe}^{3+}$  (0.78) montre qu'une substitution entre Nb et Fe est hautement probable dans les milieux oxydants. Na est impliqué dans la substitution couplée concernant les sites A et Y comme l'avaient déjà démontré Lumpkin et al. (1986; 1995) pour les microlites de Harding, pour les betafites provenant de Madagascar (Antanifosty), de Finlande (Imilanti), du Canada (Silver Crater mine, Bancroft), et pour les pyrochlores de syénite nephélinique (Stoken, Norvège) et de carbonatite (Alnö, Suède). La **figure VI-29** montre une corrélation positive entre Na et F, impliquant que Na et F sont lessivés suivant la substitution qui impose un rapport Na/F de 1, et qui se fait à Ca constant:



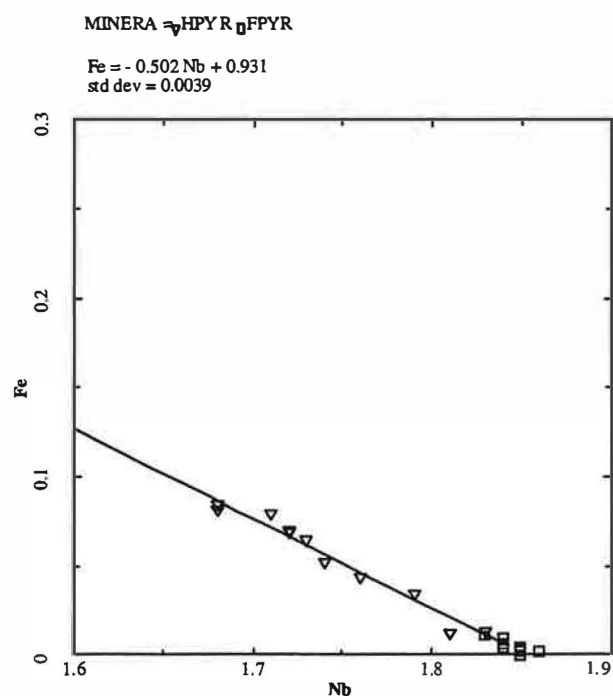
Une telle substitution permet le passage d'un pyrochlore à un composé  $\text{AB}_2\text{O}_6$  de type fersmite ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ) ou columbite ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ).



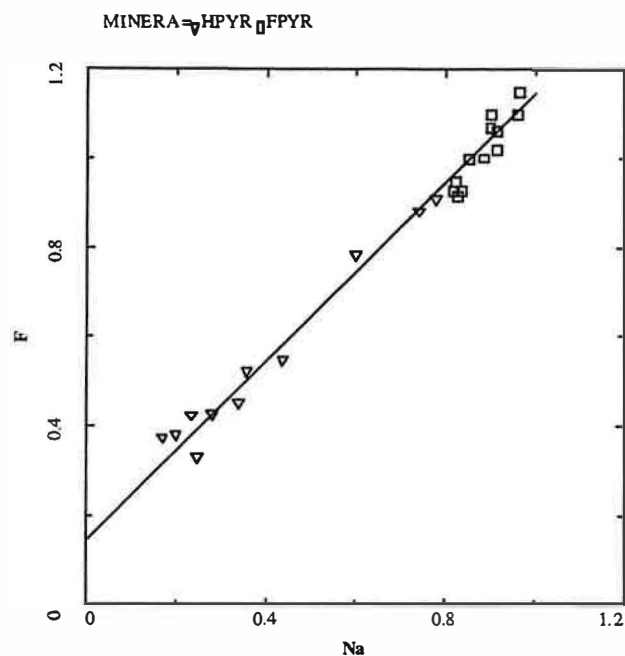
**Figure VI-26:** Diagramme Fe en fonction de Si (a f u) montrant une corrélation positive (proche de 1). Symboles: FPYR = Pyrochlore frais, HPYR = Pyrochlore hydrothermalisé.



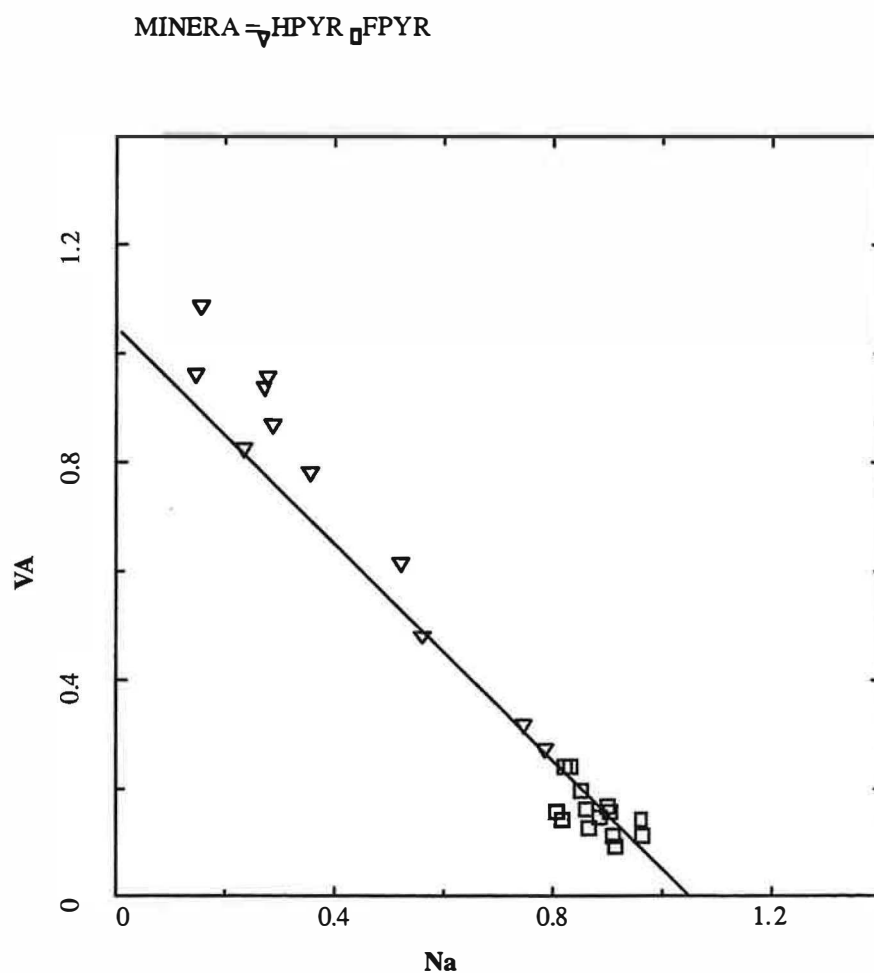
**Figure VI-27:** Diagramme Si en fonction de Nb (en a fu). Le rapport Si/Nb est proche de - 1/2. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.



**Figure VI-28:** Diagramme Fe en fonction de Nb (en a fu). Le rapport Fe/Nb est proche de - 1/2. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.



**Figure VI-29:** Diagramme Na en fonction de F (en a f u). Le rapport Na/F est voisin de 1. Mêmes symboles que dans la figure VI-26.



**Figure VI-30:** Diagramme binaire VA en fonction de Na. Symbole: VA = lacunes du site A.

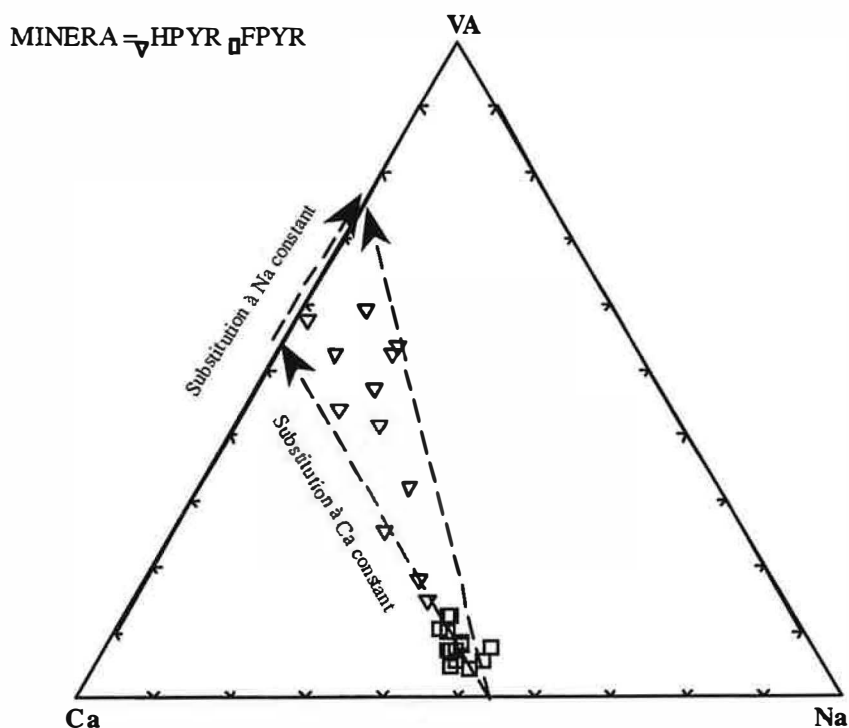
Dans le diagramme **VI-30**, les points ayant des valeurs en VA supérieures à 0.6, ont un excès de lacunes dans le site A par rapport à la substitution (8). Cet excès a tendance à augmenter quand la moitié du Na est lessivée, ce qui suggère qu'une partie des



lacunes est liée à une autre substitution au niveau du site A, impliquant le lessivage de Ca. On peut donc proposer cette substitution (à Na constant) qui correspond au schéma suivant:



Cette substitution est limitée aux pyrochlores présentant une altération hydrothermale très poussée, se traduisant par des nombres élevés de lacune, au niveau du site A. En effet dans le diagramme triangulaire,  $\text{Ca}^{2+}$ -VA-  $\text{Na}^+$  de la **figure VI-31**, l'évolution de la composition des pyrochlores se traduit par une augmentation des lacunes au niveau du site A au cours de l'altération hydrothermale, essentiellement aux dépens de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ . La signification de la trajectoire suivie par cette altération demeure dépendante des substitutions mises en jeu. Une décomposition de la tendance représentant l'évolution hydrothermale suivant les deux vecteurs d'altération des substitutions évoquées plus hauts (les flèches des vecteurs d'altérations sont orientées vers la composition altérée dans la **figure VI-31**), montre la prédominance de la substitution (8) sur la substitution (9). Au début de l'altération, les points des pyrochlores altérés se disposent le long de la composante représentative de la substitution (8), ceci implique qu'à ce stade d'altération la substitution (9) est limitée. L'écart des points du vecteur de la substitution (8) ne devient significatif que lorsque la moitié du Na est lessivée, traduisant le début de la contribution simultanée de la substitution (9) dans l'augmentation des lacunes du site A. Une partie du Ca lessivé serait partiellement compensée par des échanges cationiques introduisant Sr et LREE.



**Figure VI-31:** Diagramme triangulaire (en a f u) Ca-VA-Na des pyrochlores frais et hydrothermalisés avec une décomposition de la tendance hydrothermale suivant les vecteurs des substitutions induisant la création de vacances dans le site A.

#### IV- EFFETS DE L'ALTERATION SUPERGENE SUR LE PYROCHLORE

##### **1- LE PYROCHLORE DANS LA LATERITE ET SES RELATIONS TEXTURALES AVEC LES PHASES NEOFORMEES**

Le pyrochlore relativement résistant à l'altération météorique a subi une accumulation relative dans le profil latéritique de Lueshe. Sa concentration est plus importante dans les

minerais crandallitiques plus altérés que dans le minerai apatitique représentant la base du profil (Albert et al., 1994; Wall et al., 1996). Les grains du pyrochlore très friables se présentent sous forme d'octaèdres presque toujours fracturés et poreux. Les inclusions solides de calcite et fluorapatite, fréquemment rencontrées dans les pyrochlores frais, sont absentes dans les pyrochlores altérés. La couleur verdâtre des cristaux dans les roches fraîches devient blanchâtre à blanc laiteux dans les faciès latéritiques. Les pyrochlores latérisés présentent souvent des intercroissances de phosphates alumineux sous forme d'auréoles et de revêtements des fractures et des cavités. Dans le faciès apatitique, ces intercroissances sous forme de millisite et crandallite sont peu développées (**figure IV-10A**). En revanche le revêtement des pyrochlores par la crandallite devient très important dans les faciès crandallitiques (**figure IV-10B**) où il devient quasi permanent. La croissance d'autres phases (gœthite, jarosite, argile et barytine) sur le pyrochlore est un phénomène moins fréquent.

## 2- LES CHANGEMENTS CHIMIQUES AFFECTANT LES PYROCHLORES LORS DE L'ALTERATION SUPERGENE

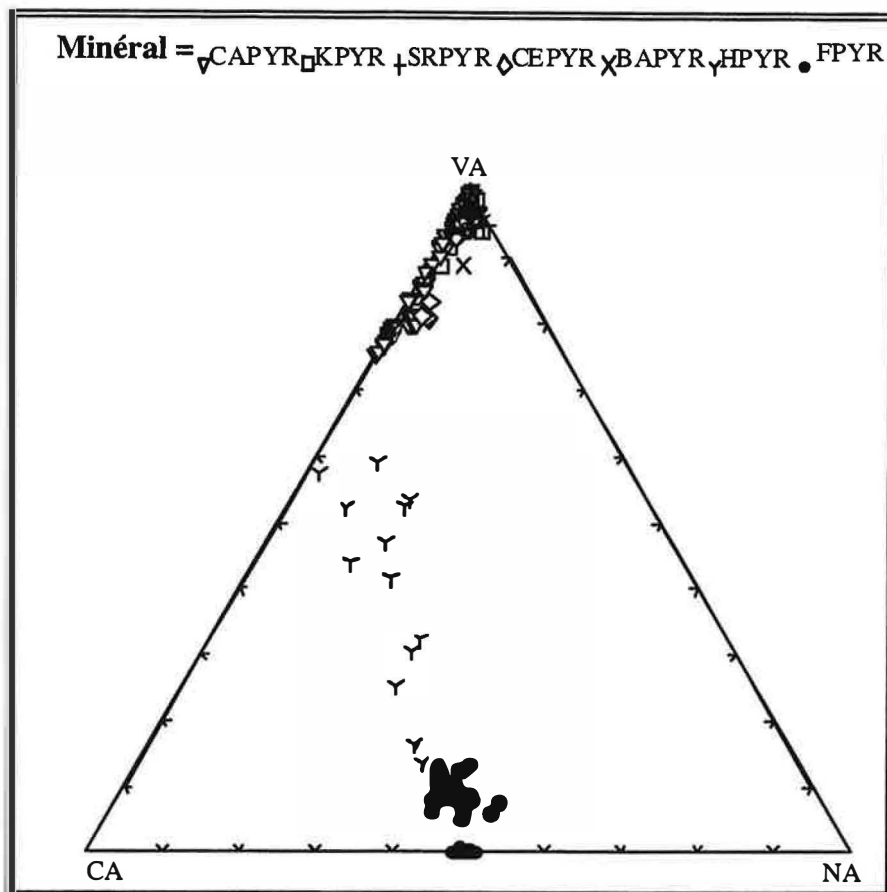
L'altération latéritique a profondément changé la minéralogie et la géochimie des roches parentales. La partie basale du profil, modérément transformée, contient des phases minérales résiduelles comprenant surtout l'apatite, le microcline, l'albite et le pyrochlore, auxquelles sont associées des quantités réduites de minéraux secondaires : gœthite, crandallite et nacrite. Dans le haut du profil où l'altération est plus intense, l'apatite est totalement dissoute et c'est la crandallite, la gœthite, et la nacrite qui dominent. Le pyrochlore et accessoirement le zircon et la monazite, sont les seules phases minérales résiduelles. Corrélativement, les teneurs en pyrochlore s'accroissent avec le degré d'altération, c'est à dire du bas vers le haut du profil.

Les variations chimiques induites par l'altération supergène des pyrochlores se caractérisent par un lessivage intensif de Na et de F, ainsi qu'une décalcification importante et progressive. Ces changements s'accompagnent d'un accroissement des lacunes au niveau des sites A et Y (**figure VI-32**), et d'une hydratation des pyrochlores comme le confirment l'étude infrarouge (**figure VI-40**) et les sommes des oxydes analysés (**Tableaux VI-8, 9, 10, 11 et 12**). La teneur moyenne (calculée sur 217 analyses) en H<sub>2</sub>O est de 9.7 % ± 3.4 %. La somme des cations occupant le site A est comprise entre 0.02 et 0.65. Les teneurs des autres éléments présents dans le site B des pyrochlores ne montrent pas de variations significatives.

Comme le montre la **figure VI-32**, l'altération supergène des pyrochlores les rapprochent du pôle VA (lacunes dans le site A égale à 2), ce dernier correspondant à la composition extrême: • 2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>• 2H<sub>2</sub>O. Cette tendance supergène résulterait d'un lessivage presque complet du Na et du F par la substitution (8) suivi par une perte graduelle de Ca, essentiellement suivant la substitution (9). Les pyrochlores présentant les plus forts lessivages du site A (VA proche de 2) ont des valeurs d'oxygènes proches de 5 (formule structurale calculée sur la base de site B = 2). Cette anticorrélation entre VA et l'oxygène (du site X) s'expliquerait par la substitution (10) (VX: lacunes au niveau du site X):



Ce qui est concordant avec les résultats de Lumpkin (1995) sur l'altération supergène des pyrochlores provenant de la latérite d'Araxá (Minas Geras, Brésil).



**Figure VI-32:** Diagramme triangulaire VA-Ca-Na (en nombre d'atomes calculé sur la base de 2 dans le site B) illustrant l'accroissement des lacunes dans le site A (VA) au cours de l'altération supergène des pyrochlores (le préfixe à PYR indique l'élément dominant dans le site A). A titre comparatif les pyrochlores frais (FPYR) et les pyrochlores hydrothermalisés (HPYR) ont été ajoutés dans cette figure.

Les espèces minérales (appartenant au sous-groupe du pyrochlore) observées dans la latérite de Lueshe sont: le kalipyrochlore, le bariopyrochlore, le ceriopyrochlore, le strontiopyrochlore et le calciopyrochlore. Tous ces minéraux décrits dans ce qui suit, s'éloignent légèrement du pôle extrême théorique  $\bullet \text{ }_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  par un remplissage partiel du site A suite à des réactions d'échanges cationiques.

### A- Kalipyrochlore

Le kalipyrochlore est de loin la variété la plus fréquente dans la latérite de Lueshe (Albers et al., 1994; Wall et al., 1996). L'étude en imagerie X montre que K est uniformément réparti dans les grains (**figure VI-33-B**). La périphérie ou les microfractures de certains cristaux présentent des recouvrements par des termes crandallitiques (**figure VI-33-C**).

Les analyses représentatives du kalipyrochlore consignées dans le **tableau VI-8**, ont des sommes totales des oxydes déficitaires. Le calcul des formules structurales (sur la base du total site B = 2) montre que ces minéraux ont des valeurs en oxygène voisines de 5. La formule structurale du kalipyrochlore peut être approchée par la formule théorique suivante :  $\text{K}_x\text{Nb}_2\text{O}_{5+0.5x} \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ . Le site A est majoritairement occupé par K qui varie de 0.01 à 0.3 atome par formule unitaire. Les éléments Ca, Ba et Sr peuvent également entrer dans le site A, leurs teneurs maximales respectives (en atome par formule unitaire) sont de 0.17, 0.05 et 0.06. La somme des cations dans le site A est comprise entre 0.03 et 0.35 (lacunes variant de 1.65 à 1.97).

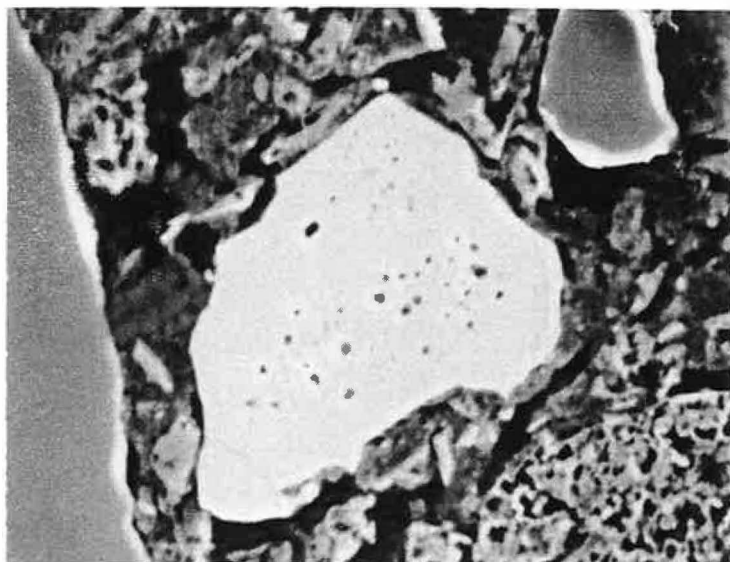


Figure VI-33A: Cristal de kalipyrochlore (MEB électrons secondaires). X 800.

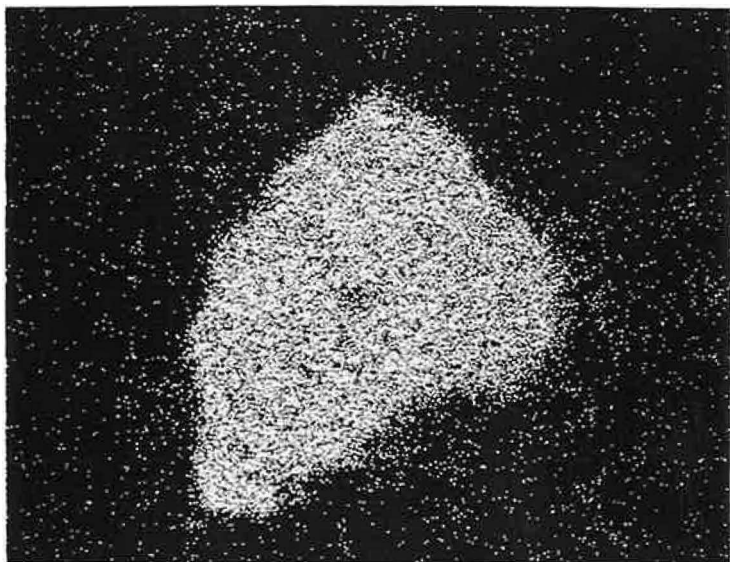


Figure VI-33B: Répartition de K dans le même cristal de kalipyrochlore que la photo précédente. Image RX, raie K 1, X 800.

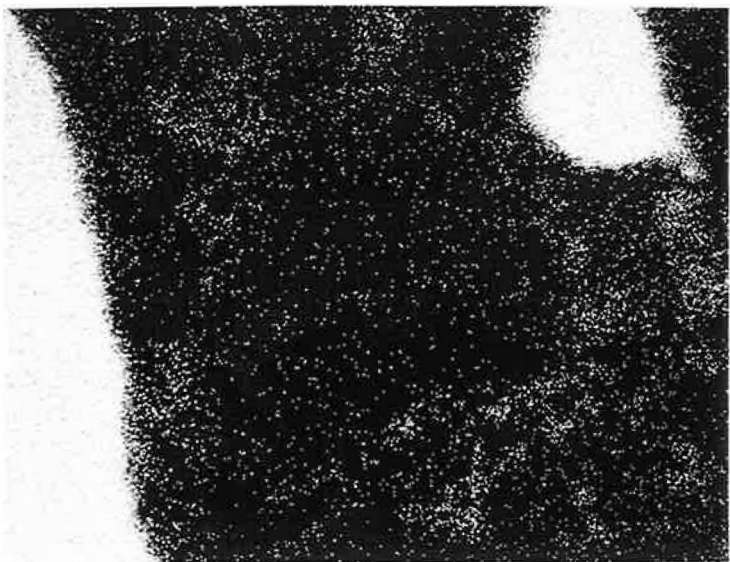


Figure VI-33C: Répartition de Ca dans le même cristal de kalipyrochlore que la première photo. Image RX, raie K 1, X 800.

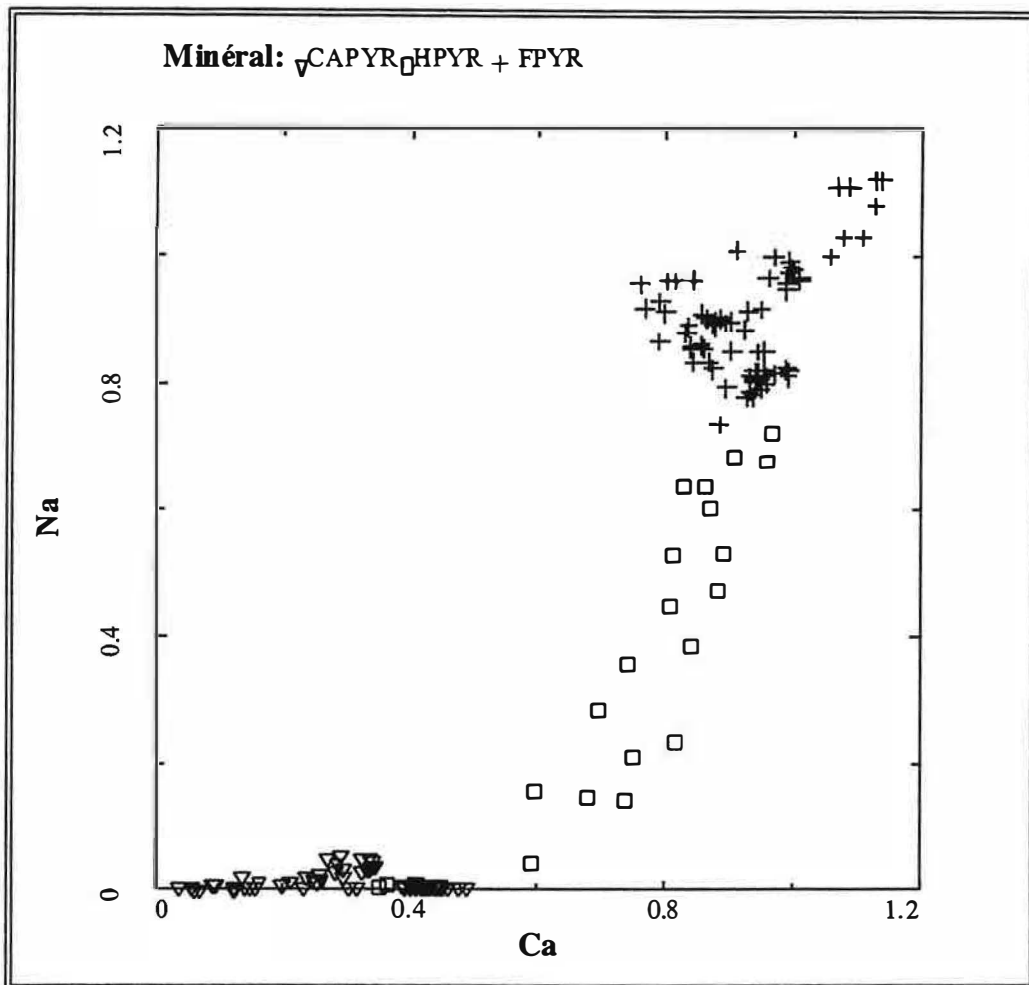
| analyse  | M106   | P18    | GB41   | M76    | GB27   | GB26   | GB33   | M98    | M96    | Moyenne | $\sigma$ |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|
| K <sub>2</sub> O   | 0.27   | 0.43   | 0.57   | 0.55   | 4.58   | 1.47   | 1.26   | 0.39   | 0.41   | 1.67    | 1.01     |
| Na <sub>2</sub> O  | 0.08   | 0.01   | 0.03   | 0.02   | 0.28   | 0.04   | 0.03   | 0.08   | 0.10   | 0.08    | 0.10     |
| CaO  | 0.09   | 0.17   | 0.48   | 0.64   | 0.13   | 0.09   | 0.11   | 0.11   | 0.09   | 0.40    | 0.50     |
| SrO  | 0.16   | 1.06   | 0.91   | 0.39   | 0.68   | 0.66   | 1.07   | 0.18   | 0.16   | 0.80    | 0.64     |
| BaO  | 0.47   | 0.17   | 0.13   | 1.12   | 0.21   | 0.31   | 0.11   | 0.34   | 0.50   | 0.44    | 0.43     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.01   | 0.01   | 0.00   | 0.04   | 0.07   | 0.00   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 0.03    | 0.05     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.05   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 0.00   | 0.05   | 0.04   | 0.00   | 0.00   | 0.59    | 2.09     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.00   | 0.08   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.07    | 0.25     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.11   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01    | 0.03     |
| SiO <sub>2</sub>   | 0.71   | 0.08   | 0.08   | 0.14   | 0.18   | 0.06   | 0.09   | 0.63   | 0.27   | 0.25    | 0.29     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.58   | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.00   | 0.08    | 0.25     |
| TiO <sub>2</sub>   | 4.04   | 2.82   | 2.47   | 2.88   | 2.65   | 2.72   | 3.04   | 4.20   | 4.49   | 3.02    | 0.64     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.72   | 0.79   | 0.86   | 0.37   | 3.61   | 0.25   | 1.29   | 0.64   | 0.60   | 0.86    | 1.25     |
| ZrO <sub>2</sub>   | 0.03   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00    | 0.00     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 83.50  | 85.61  | 83.21  | 81.60  | 75.04  | 83.18  | 82.08  | 84.10  | 81.50  | 81.36   | 3.46     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.07   | 0.01    | 0.05     |
| F  | 0.10   | 0.01   | 0.00   | 0.04   | 2.05   | 0.00   | 2.01   | 0.05   | 0.07   | 0.38    | 0.74     |
| Somme  | 90.23  | 91.24  | 88.76  | 87.80  | 90.17  | 88.83  | 91.14  | 90.75  | 88.25  | 90.04   | 2.35     |
| O = F  | 0.04   | 0.00   | 0.00   | 0.02   | 0.86   | 0.00   | 0.84   | 0.02   | 0.03   | 0.16    | 0.31     |
| Total  | 90.18  | 91.23  | 88.76  | 87.79  | 89.31  | 88.83  | 90.29  | 90.73  | 88.23  | 89.88   | 2.04     |
| <b>Formule structurale calculée sur une base cationique (somme des cations occupant le site B = 2)</b> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |
| K  | 0.0161 | 0.0262 | 0.0361 | 0.0357 | 0.2962 | 0.0940 | 0.0794 | 0.0236 | 0.0257 | 0.1077  | 0.0688   |
| Na   | 0.0069 | 0.0008 | 0.0026 | 0.0022 | 0.0273 | 0.0041 | 0.0029 | 0.0074 | 0.0098 | 0.0083  | 0.0101   |
| Ca   | 0.0046 | 0.0089 | 0.0255 | 0.0350 | 0.0069 | 0.0047 | 0.0059 | 0.0056 | 0.0044 | 0.0217  | 0.0279   |
| Sr   | 0.0029 | 0.0192 | 0.0169 | 0.0074 | 0.0129 | 0.0125 | 0.0199 | 0.0031 | 0.0029 | 0.0150  | 0.0123   |
| Ba   | 0.0087 | 0.0032 | 0.0025 | 0.0222 | 0.0042 | 0.0061 | 0.0021 | 0.0063 | 0.0095 | 0.0086  | 0.0086   |
| La   | 0.0002 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0008 | 0.0013 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0005  | 0.0009   |
| Ce   | 0.0009 | 0.0000 | 0.0005 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0009 | 0.0008 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0118  | 0.0430   |
| Y  | 0.0000 | 0.0021 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0019  | 0.0071   |
| Site A   | 0.0403 | 0.0606 | 0.0841 | 0.1033 | 0.3488 | 0.1223 | 0.1110 | 0.0464 | 0.0523 | 0.1756  | 0.1165   |
| VA   | 1.9597 | 1.9394 | 1.9159 | 1.8967 | 1.6512 | 1.8777 | 1.8890 | 1.9536 | 1.9477 | 1.8248  | 0.1166   |
|  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |
| Al   | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0068 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0006  | 0.0019   |
| Si   | 0.0339 | 0.0039 | 0.0037 | 0.0072 | 0.0093 | 0.0028 | 0.0043 | 0.0296 | 0.0132 | 0.0124  | 0.0139   |
| P  | 0.0000 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0000 | 0.0249 | 0.0001 | 0.0006 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0034  | 0.0109   |
| Ti   | 0.1445 | 0.1022 | 0.0924 | 0.1097 | 0.1011 | 0.1025 | 0.1130 | 0.1494 | 0.1649 | 0.1131  | 0.0219   |
| Fe   | 0.0258 | 0.0286 | 0.0322 | 0.0141 | 0.1377 | 0.0094 | 0.0480 | 0.0228 | 0.0220 | 0.0321  | 0.0451   |
| Zr   | 0.0006 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000  | 0.0001   |
| Nb   | 1.7953 | 1.8653 | 1.8714 | 1.8689 | 1.7203 | 1.8851 | 1.8342 | 1.7982 | 1.7990 | 1.8383  | 0.0558   |
| Ta   | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0009 | 0.0001  | 0.0008   |
| Site B   | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2       | 0        |
| Oxy  | 4.9142 | 4.9665 | 4.9848 | 5.0122 | 4.9882 | 5.0115 | 4.9635 | 4.9189 | 4.9236 | 5.0334  | 0.1262   |
| F  | 0.0156 | 0.0012 | 0.0000 | 0.0061 | 0.3288 | 0.0000 | 0.3142 | 0.0072 | 0.0102 | 0.0612  | 0.1171   |

**Tableau VI-8:** Analyses représentatives du kalipyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 88 analyses à la microsonde (Université de Paris VI).  
Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

### B- Calciopyrochlore

Un pyrochlore altéré et exempt de Na, et dont le site A (déficientaire) est majoritairement occupé par Ca, a été observé dans la latérite de Lueshe. Ce minéral appelé calciopyrochlore est présent uniquement dans les échantillons renfermant des quantités

appréciables de jarosite ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Le calciopyrochlore représenterait un stade intermédiaire de l'altération des pyrochlores dans lequel Na est lessivé presque totalement, alors que Ca ne l'est que partiellement (**figure VI-34**).

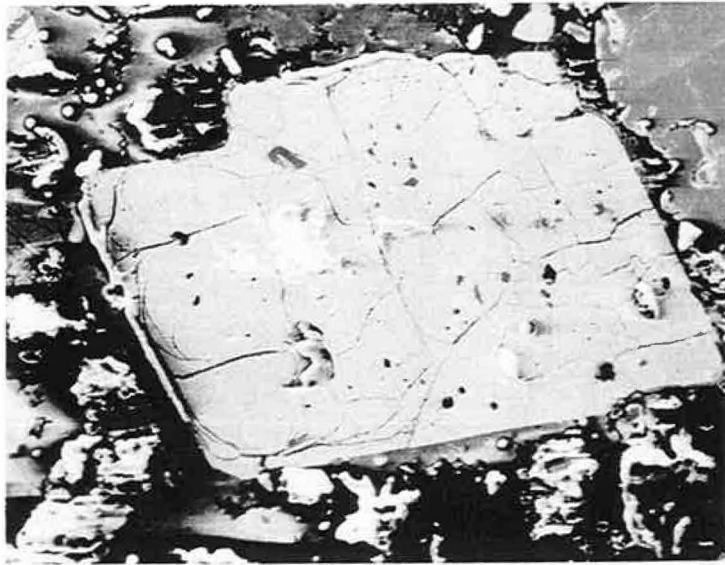


**Figure VI-34:** Diagramme binaire Na en fonction de Ca (en nombre d'atomes par formule unitaire). Les points représentatifs du calciopyrochlore (CAPYR) s'inscrivent dans la continuité de l'altération des pyrochlores frais (FPYR) via l'altération hydrothermale (HPYR).

Afin de tester le degré d'homogénéité du calciopyrochlore, des cartes de répartition d'éléments (image X) ont été réalisées. A l'exception d'un faible enrichissement en Ca vers la périphérie du grain étudié (lié à la présence d'un léger recouvrement crandallitique), aucune zonation particulière n'est observée (**figure VI-35 et 36**).

Le **tableau VI-9** donne des analyses du calciopyrochlore. Le calcul de formules structurales montre que le déficit cationique dans le site A est compris entre 1.37 et 1.91. La valeur maximale de Ca en atomes par formule unitaire est de 0.49. Les teneurs en K, Sr et Ba sont faibles. La formule structurale du calciopyrochlore peut être estimée par la formule théorique suivante:  $\text{Ca}_\epsilon \text{Nb}_2 \text{O}_{5+\epsilon} 2\text{H}_2\text{O}$ .

A



B

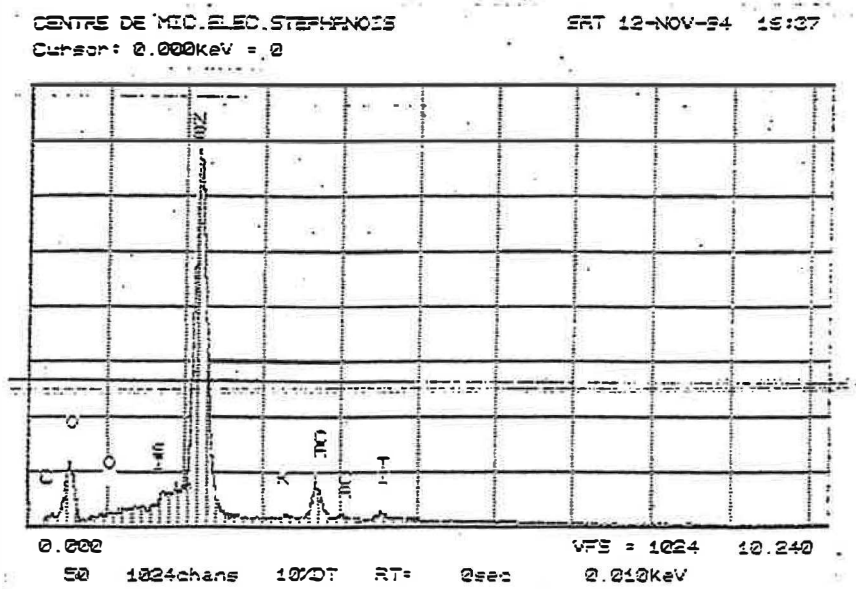
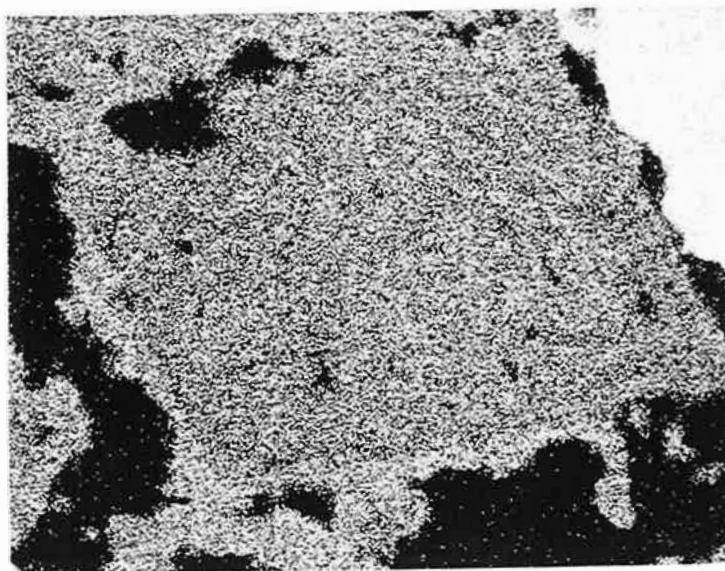
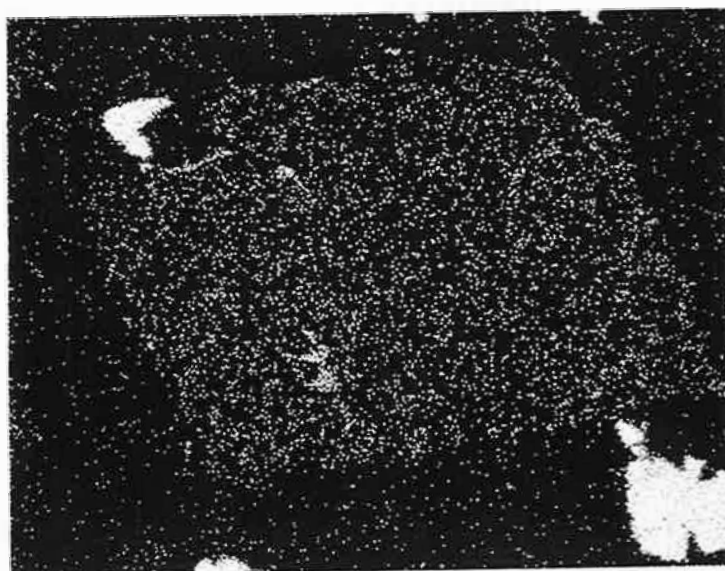


Figure VI - 35: A: Cristal de calciopyrochlore très fracturé du minéral crandallitique (SEM électrons secondaires; X200). B: Spectre d'énergie dispersive du calciopyrochlore

**A**



**B**



**C**

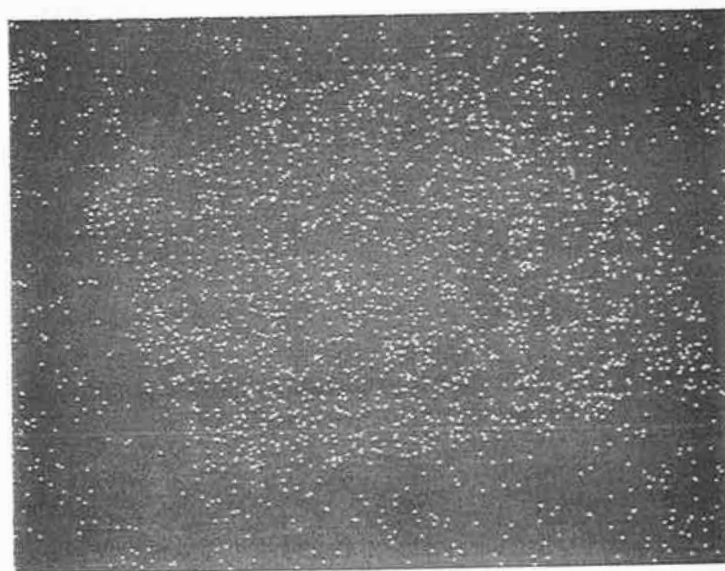


Figure VI - 36: Image en rayon X montrant la répartition du Ca ( $K\alpha 1$ ) (A), K ( $K\alpha 1$ ) (B) et du Ba ( $L\alpha 1$ ) (C) dans le cristal du calciopyrochlore (X200).



| Analyse  | P44    | M67    | M61    | M78    | P47    | M87    | M88    | M46    | P50    | Moyenne | $\sigma$ |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|----------|
| K <sub>2</sub> O   | 0.51   | 0.79   | 0.91   | 0.20   | 0.69   | 0.27   | 0.95   | 0.71   | 0.39   | 0.61    | 0.40     |
| Na <sub>2</sub> O  | 0.03   | 0.08   | 0.21   | 0.08   | 0.03   | 0.02   | 0.01   | 0.00   | 0.04   | 0.12    | 0.14     |
| CaO  | 7.96   | 7.28   | 5.20   | 3.47   | 2.78   | 2.76   | 1.29   | 1.12   | 0.72   | 5.65    | 2.24     |
| SrO  | 0.48   | 0.37   | 0.57   | 0.06   | 0.35   | 0.05   | 0.03   | 0.28   | 0.33   | 0.25    | 0.34     |
| BaO  | 0.52   | 0.13   | 0.23   | 1.74   | 0.76   | 2.33   | 2.17   | 0.29   | 0.55   | 0.65    | 0.58     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.07   | 0.13   | 0.13   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.01   | 0.03    | 0.04     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 2.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.72    | 2.48     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.14   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.17   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.20   | 0.02    | 0.06     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.04    | 0.21     |
| SiO <sub>2</sub>   | 0.40   | 2.14   | 1.06   | 0.17   | 0.34   | 0.17   | 0.09   | 0.12   | 0.57   | 0.76    | 0.99     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.07    | 0.24     |
| TiO <sub>2</sub>   | 2.24   | 2.39   | 2.67   | 3.21   | 2.51   | 2.50   | 2.72   | 1.87   | 3.56   | 2.44    | 0.51     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1.87   | 0.42   | 0.42   | 0.29   | 0.82   | 0.61   | 0.13   | 0.86   | 0.67   | 0.66    | 0.49     |
| ZrO <sub>2</sub>   | 0.00   | 0.01   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.00    | 0.01     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 77.12  | 79.10  | 75.20  | 76.20  | 82.35  | 86.10  | 80.30  | 83.00  | 84.63  | 78.09   | 4.69     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 0.00   | 0.00   | 0.00   | 0.04   | 0.08   | 0.00   | 0.03   | 0.06   | 0.05   | 0.02    | 0.05     |
| F  | 0.13   | 0.16   | 0.00   | 0.08   | 0.00   | 0.04   | 0.08   | 0.00   | 0.01   | 0.10    | 0.09     |
| Somme  | 91.47  | 93.03  | 86.61  | 87.57  | 90.88  | 94.85  | 87.80  | 88.29  | 91.74  | 90.25   | 3.72     |
| O=F  | 0.06   | 0.07   | 0.00   | 0.03   | 0.00   | 0.02   | 0.03   | 0.00   | 0.01   | 0.04    | 0.04     |
| Total  | 91.41  | 92.97  | 86.61  | 87.54  | 90.88  | 94.83  | 87.77  | 88.29  | 91.73  | 90.21   | 3.72     |
| <b>Formule structurale calculée sur une base cationique (somme des cations occupant le site B = 2)</b> |        |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |
| K  | 0.0336 | 0.0506 | 0.0624 | 0.0140 | 0.0438 | 0.0166 | 0.0626 | 0.0453 | 0.0237 | 0.0402  | 0.0260   |
| Na   | 0.0028 | 0.0081 | 0.0220 | 0.0078 | 0.0030 | 0.0019 | 0.0011 | 0.0000 | 0.0037 | 0.0125  | 0.0142   |
| Ca   | 0.4447 | 0.3898 | 0.2981 | 0.1995 | 0.1486 | 0.1427 | 0.0717 | 0.0604 | 0.0367 | 0.3139  | 0.1235   |
| Sr   | 0.0094 | 0.0069 | 0.0115 | 0.0012 | 0.0066 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0052 | 0.0059 | 0.0048  | 0.0063   |
| Ba   | 0.0107 | 0.0026 | 0.0048 | 0.0366 | 0.0148 | 0.0441 | 0.0441 | 0.0057 | 0.0103 | 0.0133  | 0.0117   |
| La   | 0.0013 | 0.0023 | 0.0026 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0005  | 0.0008   |
| Ce   | 0.0000 | 0.0005 | 0.0000 | 0.0393 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0153  | 0.0529   |
| Y  | 0.0038 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0046 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0052 | 0.0006  | 0.0017   |
| SA   | 0.5063 | 0.4610 | 0.4013 | 0.2983 | 0.2214 | 0.2061 | 0.1802 | 0.1166 | 0.0856 | 0.4010  | 0.1176   |
| VA   | 1.4900 | 1.5400 | 1.6000 | 1.7000 | 1.7800 | 1.7900 | 1.8200 | 1.8800 | 1.9100 | 1.5988  | 0.1174   |
|  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |         |          |
| Al   | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0026  | 0.0127   |
| Si   | 0.0210 | 0.1070 | 0.0567 | 0.0093 | 0.0171 | 0.0083 | 0.0047 | 0.0058 | 0.0270 | 0.0400  | 0.0524   |
| P  | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0027  | 0.0098   |
| Ti   | 0.0878 | 0.0898 | 0.1074 | 0.1295 | 0.0942 | 0.0908 | 0.1061 | 0.0708 | 0.1274 | 0.0959  | 0.0199   |
| Fe   | 0.0733 | 0.0158 | 0.0169 | 0.0117 | 0.0308 | 0.0221 | 0.0051 | 0.0326 | 0.0240 | 0.0267  | 0.0201   |
| Zr   | 0.0000 | 0.0002 | 0.0000 | 0.0008 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001  | 0.0003   |
| Nb   | 1.8178 | 1.7872 | 1.8189 | 1.8481 | 1.8570 | 1.8789 | 1.8837 | 1.8900 | 1.8209 | 1.8316  | 0.0634   |
| Ta   | 0.0001 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0006 | 0.0011 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0007 | 0.0003  | 0.0008   |
| Site B   | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2       | -        |
| OXY  | 5.3629 | 5.3187 | 5.2615 | 5.2255 | 5.1139 | 5.1252 | 5.0879 | 5.0231 | 4.9734 | 5.2926  | 0.1498   |
| F  | 0.0218 | 0.0253 | 0.0000 | 0.0134 | 0.0000 | 0.0067 | 0.0131 | 0.0000 | 0.0020 | 0.0173  | 0.0158   |

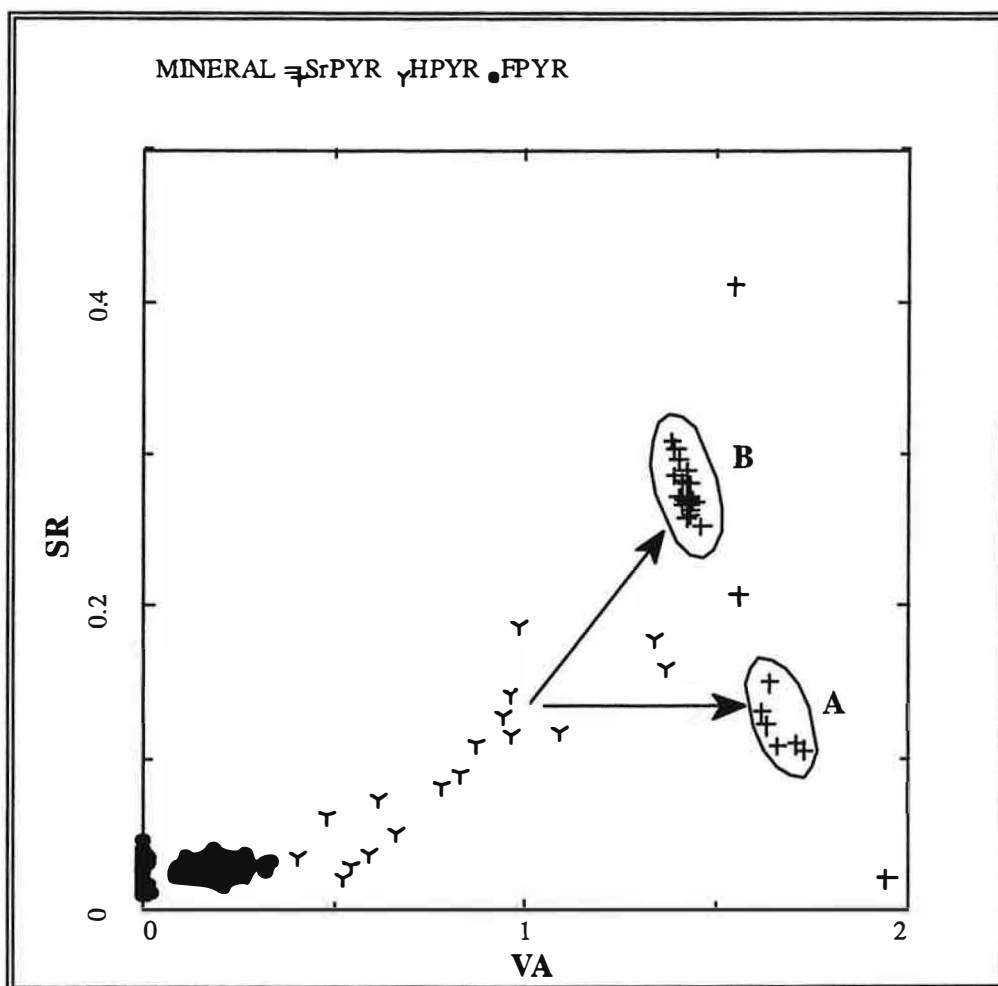
**Tableau VI-9:** Analyses représentatives du calciopyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 72 analyses à la microsonde (Université de Paris VI).  
Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

### C- Strontiopyrochlore

Certains pyrochlores altérés riches en Sr (tableau VI-10), ont été appelés strontiopyrochlore, en accord avec les travaux de Kuz'menko (1984) et de Jambor (1988).

Comme le montre le diagramme binaire Sr en fonction des lacunes dans le site A (**figure VI-37**), les points représentatifs des strontiopyrochlores apparaissent sous forme de deux groupes. Dans les strontiopyrochlores du groupe A, le site A est surtout occupé par Sr avec une valeur moyenne égale à 0.15 atomes par formule unitaire. La valeur moyenne des lacunes dans le site A est de 1.67 (par formule unitaire), soit un taux d'occupation de 16.5%. Les ions majeurs du site octacoordonné A sont pour les strontiopyrochlores du groupe B représentés par Sr et Ce, dont les valeurs moyennes sont respectivement de 0.27 et 0.22 par formule unitaire, les autres ions ne dépassant pas en moyenne 15% du total du site A. Le taux d'occupation moyen du site A pour ces strontiopyrochlores est de 29%.

Dans la **figure VI-37**, on peut remarquer que le passage d'une composition de pyrochlore hydrothermalisé (HPYR) à une composition du pyrochlore de la population A est rendu possible essentiellement par un accroissement des lacunes dans le site A (lessivage de Ca par exemple), alors que le passage vers une composition du pyrochlore de la population B nécessite un apport en Sr.



**Figure VI-37:** Diagramme binaire Sr (en nombre d'atomes par formule unitaire) par rapport aux lacunes dans le site A (VA) du strontiopyrochlore (SrPYR). Les compositions des pyrochlores hydrothermalisés (HPYR) sont reportées dans ce diagramme pour montrer les relations génétiques entre l'altération hydrothermale et supergène. A titre indicatif les compositions des pyrochlores frais (FPYR) sont également représentées.

| Groupe A                       |        |        |         |          | Groupe B |        |        |         |          |
|--------------------------------|--------|--------|---------|----------|----------|--------|--------|---------|----------|
| Analyse                        | 4      | 96     | Moyenne | $\sigma$ | GB14     | GB7    | M110   | Moyenne | $\sigma$ |
| K <sub>2</sub> O               | 0.52   | 1.76   | 1.05    | 0.62     | 0.1      | 0.06   | 0.07   | 0.07    | 0.02     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.67   | 0.12   | 0.16    | 0.22     | 0.07     | 0.06   | 0.12   | 0.08    | 0.02     |
| CaO                            | 0.27   | 1.7    | 0.51    | 0.52     | 1.04     | 1.08   | 0.98   | 1.05    | 0.05     |
| SrO                            | 5.76   | 6.6    | 7.09    | 4.53     | 11.86    | 12.41  | 12.5   | 11.89   | 0.60     |
| BaO                            | 4.95   | 0.24   | 2.27    | 1.98     | 0.02     | 0      | 0      | 0.02    | 0.03     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0      | 0      | 0.01    | 0.01     | 0.10     | 0.19   | 0.06   | 0.06    | 0.05     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3    | 0.89   | 0.18    | 0.28     | 10.68    | 9.61   | 9.01   | 9.91    | 0.62     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0      | 0      | 0.00    | 0.01     | 0        | 0      | 0      | 0.00    | 0.00     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.03   | 0.02   | 0.01    | 0.01     | 0        | 0      | 0      | 0.03    | 0.11     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0      | 0      | 0.26    | 0.67     | 0.78     | 0.34   | 0.24   | 0.76    | 0.65     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.06   | 0      | 0.01    | 0.02     | 0.07     | 0.03   | 0      | 0.06    | 0.13     |
| TiO <sub>2</sub>               | 3.79   | 4.03   | 3.28    | 0.76     | 2.1      | 1.97   | 1.81   | 1.90    | 0.11     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0      | 0.71   | 0.62    | 0.53     | 0.69     | 1.24   | 0.89   | 1.29    | 0.39     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0      | 0.08   | 0.01    | 0.03     | 0        | 0      | 0      | 0.01    | 0.01     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 72.32  | 76.1   | 73.43   | 5.31     | 67.35    | 67.49  | 62.2   | 64.76   | 2.87     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.08   | 0.15   | 0.04    | 0.05     | 0        | 0      | 0      | 0.00    | 0.00     |
| F                              | 0      | 0      | 0.12    | 0.29     | 0.44     | 0.52   | 0.52   | 0.59    | 0.62     |
| Somme                          | 89.44  | 92.45  | 89.30   | 4.09     | 95.29    | 95     | 88.39  | 92.47   | 3.73     |
| O=F                            | 0      | 0      | 0.05    | 0.12     | 0.19     | 0.22   | 0.22   | 0.25    | 0.26     |
| Total                          | 89.44  | 92.45  | 89.25   | 3.97     | 95.11    | 94.78  | 88.18  | 92.22   | 3.71     |
| K                              | 0.0372 | 0.1179 | 0.0738  | 0.0441   | 0.0075   | 0.0044 | 0.006  | 0.0058  | 0.0016   |
| Na                             | 0.0729 | 0.0122 | 0.0175  | 0.0241   | 0.0077   | 0.0072 | 0.0149 | 0.0092  | 0.0020   |
| Ca                             | 0.0162 | 0.0957 | 0.0296  | 0.0292   | 0.0668   | 0.0695 | 0.069  | 0.0691  | 0.0030   |
| Sr                             | 0.1214 | 0.1302 | 0.1511  | 0.1028   | 0.2669   | 0.28   | 0.309  | 0.2749  | 0.0143   |
| Ba                             | 0.1088 | 0.0049 | 0.0491  | 0.0423   | 0.0005   | 0      | 0      | 0.0005  | 0.0008   |
| La                             | 0      | 0.0000 | 0.0001  | 0.0002   | 0.0023   | 0.0042 | 0.0015 | 0.0013  | 0.0011   |
| Ce                             | 0.0062 | 0.0163 | 0.0035  | 0.0051   | 0.2343   | 0.2115 | 0.2172 | 0.2232  | 0.0117   |
| Y                              | 0      | 0.0000 | 0.0001  | 0.0002   | 0        | 0      | 0      | 0.0000  | 0.0000   |
| Site A                         | 0.3736 | 0.3779 | 0.3284  | 0.1138   | 0.5858   | 0.5768 | 0.6177 | 0.5839  | 0.0162   |
| VA                             | 1.6264 | 1.6221 | 1.6712  | 0.1129   | 1.41     | 1.42   | 1.38   | 1.4167  | 0.0175   |
| Al                             | 0.002  | 0.0012 | 0.0004  | 0.0007   | 0        | 0      | 0      | 0.0021  | 0.0082   |
| Si                             | 0      | 0.0000 | 0.0142  | 0.0365   | 0.0466   | 0.0202 | 0.0156 | 0.0463  | 0.0378   |
| P                              | 0.0028 | 0.0000 | 0.0006  | 0.0011   | 0.0035   | 0.0015 | 0      | 0.0030  | 0.0068   |
| Ti                             | 0.1599 | 0.1572 | 0.1349  | 0.0284   | 0.0946   | 0.089  | 0.0896 | 0.0880  | 0.0054   |
| Fe                             | 0      | 0.0280 | 0.0252  | 0.0216   | 0.0311   | 0.056  | 0.0441 | 0.0596  | 0.0170   |
| Zr                             | 0      | 0.0020 | 0.0003  | 0.0006   | 0        | 0      | 0      | 0.0002  | 0.0004   |
| Nb                             | 1.8341 | 1.8073 | 1.8236  | 0.0536   | 1.8242   | 1.8332 | 1.8508 | 1.8008  | 0.0447   |
| Ta                             | 0.0012 | 0.0021 | 0.0006  | 0.0008   | 0        | 0      | 0      | 0.0000  | 0.0000   |
| Site B                         | 2      | 2      | 2       | -        | 2        | 2      | 2      | 2       | -        |
| Oxy                            | 5.2422 | 5.2198 | 5.1873  | 0.1179   | 5.712    | 5.6739 | 5.7285 | 5.6713  | 0.0453   |
| F                              | 0      | 0.0000 | 0.0216  | 0.0535   | 0.0838   | 0.0998 | 0.1074 | 0.1156  | 0.1218   |

**Tableau VI-10:** Analyses représentatives des deux populations de strontiopyrochlores avec les compositions moyennes (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 9 analyses pour le groupe A et 24 analyses pour le groupe B (Analyses à la microsonde de l'Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

| Analyse                        | GB21  | M92   | P27   | Moyenne | $\sigma$ |
|--------------------------------|-------|-------|-------|---------|----------|
| K <sub>2</sub> O               | 2.84  | 0.80  | 1.53  | 1.58    | 0.96     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.26  | 0.47  | 0.19  | 0.32    | 0.19     |
| CaO                            | 1.28  | 3.77  | 1.44  | 2.32    | 1.50     |
| SrO                            | 1.32  | 0.00  | 0.30  | 0.45    | 0.52     |
| BaO                            | 0.16  | 0.04  | 0.43  | 0.22    | 0.19     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.12  | 0.00  | 0.00  | 0.03    | 0.05     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10.63 | 11.20 | 15.41 | 11.13   | 3.07     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.00  | 0.00  | 0.14  | 0.04    | 0.07     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1.39  | 0.00  | 0.00  | 0.15    | 0.44     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.21  | 0.78  | 0.49  | 0.33    | 0.20     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 1.51  | 0.00  | 0.00  | 0.19    | 0.47     |
| TiO <sub>2</sub>               | 2.40  | 3.38  | 3.78  | 3.22    | 0.53     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4.16  | 1.59  | 1.28  | 1.32    | 1.15     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.01    | 0.01     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 63.13 | 66.90 | 70.82 | 69.35   | 3.95     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.00  | 0.35  | 0.00  | 0.06    | 0.12     |
| F                              | 2.79  | 0.21  | 0.14  | 0.60    | 0.85     |
| Somme                          | 92.19 | 89.48 | 95.95 | 91.32   | 2.44     |
| O=F                            | 1.17  | 0.09  | 0.06  | 0.25    | 0.36     |
| Total                          | 91.02 | 89.40 | 95.89 | 91.07   | 2.09     |

| <b>K</b> | <b>0.198</b> | <b>0.0585</b> | <b>0.1075</b> | <b>0.1128</b> | <b>0.0678</b> |
|----------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Na       | 0.0274       | 0.0517        | 0.02          | 0.0356        | 0.0229        |
| Ca       | 0.0749       | 0.2317        | 0.085         | 0.1442        | 0.0966        |
| Sr       | 0.0271       | 0             | 0.0062        | 0.0093        | 0.0108        |
| Ba       | 0.0034       | 0.0009        | 0.0092        | 0.0046        | 0.0038        |
| La       | 0.0024       | 0             | 0             | 0.0006        | 0.0011        |
| Ce       | 0.2127       | 0.2354        | 0.3108        | 0.2326        | 0.0666        |
| Y        | 0            | 0             | 0.0042        | 0.0011        | 0.0020        |
| Site A   | 0.546        | 0.5783        | 0.5429        | 0.5408        | 0.1336        |
| VA       | 1.45         | 1.42          | 1.46          | 1.4578        | 0.1327        |

| <b>Al</b> | <b>0.0895</b> | <b>0</b> | <b>0</b> | <b>0.0100</b> | <b>0.0281</b> |
|-----------|---------------|----------|----------|---------------|---------------|
| Si        | 0.0114        | 0.0449   | 0.0268   | 0.0188        | 0.0113        |
| P         | 0.0699        | 0        | 0        | 0.0090        | 0.0217        |
| Ti        | 0.0986        | 0.1458   | 0.1566   | 0.1365        | 0.0213        |
| Fe        | 0.171         | 0.0686   | 0.053    | 0.0548        | 0.0469        |
| Zr        | 0             | 0        | 0        | 0.0002        | 0.0004        |
| Nb        | 1.5597        | 1.7352   | 1.7636   | 1.7697        | 0.0800        |
| Ta        | 0             | 0.0055   | 0        | 0.0010        | 0.0019        |
| Site B    | 2             | 2        | 2        | 2             | -             |
| Oxy       | 5.3317        | 5.5945   | 5.6474   | 5.5575        | 0.2154        |
| F         | 0.4822        | 0.0376   | 0.0246   | 0.1059        | 0.1469        |

**Tableau VI-11:** Analyses représentatives de ceriopyrochlores avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 10 analyses à la microsonde (Université de Paris VI). Symbole: VA = lacunes au niveau du site A. Tout Ce est considéré comme Ce<sup>4+</sup>.

| Analyse                        | 138   | 20    | 111   | 16    | M138  | 151   | 153   | Moyenne | $\sigma$ |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|---------|----------|
| K <sub>2</sub> O               | 0.72  | 1.19  | 0.60  | 1.25  | 0.16  | 0.00  | 1.78  | 0.78    | 0.63     |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.54  | 0.15  | 0.00  | 0.08  | 0.39  | 0.00  | 0.00  | 0.14    | 0.17     |
| CaO                            | 0.26  | 1.36  | 0.36  | 2.12  | 0.23  | 0.00  | 0.89  | 0.53    | 0.63     |
| SrO                            | 1.24  | 0.86  | 1.93  | 0.94  | 2.71  | 2.06  | 0.00  | 2.26    | 1.34     |
| BaO                            | 13.62 | 10.09 | 11.28 | 6.57  | 10.02 | 13.00 | 7.31  | 9.96    | 3.78     |
| La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.08  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.01    | 0.02     |
| Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00  | 0.47  | 0.00  | 0.19  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.07    | 0.14     |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.00     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.00  | 0.17  | 0.00  | 0.03  | 0.30  | 0.00  | 0.57  | 0.10    | 0.17     |
| SiO <sub>2</sub>               | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.01     |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 1.93  | 0.00  | 0.00  | 0.14    | 0.50     |
| TiO <sub>2</sub>               | 4.18  | 3.73  | 2.84  | 4.64  | 2.36  | 1.63  | 2.68  | 3.34    | 2.41     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.74  | 1.28  | 1.03  | 0.62  | 4.37  | 0.62  | 4.23  | 1.33    | 1.40     |
| ZrO <sub>2</sub>               | 0.00  | 0.09  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.69    | 2.02     |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 73.55 | 72.05 | 67.63 | 74.13 | 58.55 | 70.38 | 72.82 | 68.92   | 5.01     |
| Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.21  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.02    | 0.05     |
| F                              | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.03  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.01     |
| Somme                          | 94.85 | 91.52 | 87.01 | 91.04 | 81.02 | 87.69 | 90.32 | 88.39   | 4.05     |
| O=F                            | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.01  | 0.00  | 0.00  | 0.00  | 0.00    | 0.00     |
| Total                          | 94.85 | 91.52 | 87.01 | 91.03 | 81.02 | 87.69 | 90.32 | 88.39   | 4.05     |

**Formule structurale calculée sur une base cationique (site B = 2)**

| K      | 0.0497 | 0.0829 | 0.0457 | 0.0848 | 0.0122 | 0.0000 | 0.1170 | 0.0545 | 0.0438 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Na     | 0.0567 | 0.0159 | 0.0000 | 0.0830 | 0.0451 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0206 | 0.0261 |
| Ca     | 0.0151 | 0.0796 | 0.0230 | 0.1208 | 0.0147 | 0.0000 | 0.0491 | 0.0310 | 0.0365 |
| Sr     | 0.0252 | 0.0176 | 0.0433 | 0.0188 | 0.0607 | 0.0462 | 0.0000 | 0.0488 | 0.0288 |
| Ba     | 0.2889 | 0.2159 | 0.2640 | 0.1369 | 0.2343 | 0.3040 | 0.1476 | 0.2250 | 0.0914 |
| La     | 0.0000 | 0.0006 | 0.0000 | 0.0016 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0004 |
| Ce     | 0.0000 | 0.0900 | 0.0000 | 0.0035 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0070 | 0.0231 |
| Y      | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| Site A | 0.4355 | 0.4244 | 0.3976 | 0.3760 | 0.3671 | 0.3502 | 0.3138 | 0.3780 | 0.0504 |
| VA     | 1.5645 | 1.5756 | 1.6024 | 1.6240 | 1.6329 | 1.6498 | 1.6862 | 1.6220 | 0.0504 |

| Al     | 0.0000 | 0.0109 | 0.0000 | 0.0025 | 0.0211 | 0.0000 | 0.0346 | 0.0066 | 0.0108 |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Si     | 0.0000 | 0.0016 | 0.0000 | 0.0016 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0003 | 0.0006 |
| P      | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0975 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0072 | 0.0251 |
| Ti     | 0.1701 | 0.1532 | 0.1276 | 0.1856 | 0.1059 | 0.0732 | 0.1039 | 0.1383 | 0.0860 |
| Fe     | 0.0303 | 0.0526 | 0.0464 | 0.0248 | 0.1960 | 0.0279 | 0.1641 | 0.0573 | 0.0604 |
| Zr     | 0.0000 | 0.0240 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0186 | 0.0489 |
| Nb     | 1.7996 | 1.7788 | 1.8260 | 1.7825 | 1.5795 | 1.8989 | 1.6974 | 1.7730 | 0.1442 |
| Ta     | 0.0000 | 0.0004 | 0.0000 | 0.0030 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0002 | 0.0008 |
| Site B | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | 2      | -      |
| Oxy    | 5.2670 | 5.2451 | 5.2645 | 5.2141 | 5.0683 | 5.2857 | 5.0046 | 5.2028 | 0.1280 |
| F      | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0050 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0004 | 0.0013 |

**Tableau VI-12:** Analyses représentatives du bariopyrochlore avec la composition moyenne (moyenne  $\pm \sigma$ ) calculée à partir de 14 analyses à la microsonde (Université de Paris VI).  
Symbole: VA = lacunes au niveau du site A.

#### D- Ceriopyrochlore

A la base du profil latéritique, certaines périphéries de grains de pyrochlore montrent le développement de bandes riches en Ce dont la taille varie de quelques microns à quelques dizaines de microns (**figure VI-38**). Ainsi les variations en Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> peuvent porter sur une dizaine de pourcents, marquant une brusque augmentation à la périphérie des cristaux

alors que leurs centres possèdent des valeurs en  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  inférieures à 1% en moyenne. Plus rarement, l'étude de la distribution de Ce dans certains grains montre que cet élément peut également être réparti de manière homogène (**figure VI-39**).

Le fait que les teneurs des autres oxydes de TR sont inférieures à 0.2 % (Wall et al., 1996) suggère un fractionnement de Ce par rapport aux autres TR. Ce fractionnement résulterait d'une oxydation de  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Ce}^{4+}$ . Il est important de souligner que ce phénomène est local, dans la mesure où dans une même lame mince on observe des grains avec une frange périphérique riche en Ce qui se côtoient avec d'autres cristaux qui en sont dépourvus. Le ceriopyrochlore correspondrait à un nourrissage externe des grains de pyrochlores par des solutions riches en  $\text{Ce}^{4+}$ .

### **E- Bariopyrochlore**

Le bariopyrochlore se différencie des autres types de pyrochlores par sa richesse en Ba. La teneur moyenne en cet élément est de 0.22 atomes par formule unitaire (**tableau VI-12**). Les teneurs en Ca, Sr et K sont variables. Les valeurs des lacunes dans le site A varient entre 1.52 et 1.73 par formule unitaire. La formule structurale moyenne est proche de l'expression :  $\text{Ba}_\epsilon\text{Nb}_2\text{O}_{5+\epsilon}2\text{H}_2\text{O}$

## **3- ETUDE COMPARATIVE DES PYROCHLORES FRAIS ET ALTERES EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (IRTF) ET EN COUPLAGE IFTF-ANALYSE THERMIQUE**

### **A- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier**

Une étude spectroscopique IR à transformée de Fourier a été menée sur le pyrochlore frais provenant de la sövite, et du pyrochlore altéré issu de la latérite. Les grains de pyrochlore sont obtenus après séparation électromagnétique et densimétrique, suivie par un tri sous loupe binoculaire. Le niveau de pureté des grains séparés a été vérifié par diffraction X (diffractomètre D 5000 de SIEMENS), et par un examen au MEB (JEOL JSM80).

L'appareil utilisé en absorption du solide sous forme de pastilles est un FTS 185 de DIGILAB (DOS), dans un domaine spectral de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont broyés avec une granulométrie inférieure à 2.5  $\mu\text{m}$ , celle-ci a été contrôlée par MEB. Du fait de la grande intensité de l'absorption, l'échantillon broyé est dilué dans du bromure de potassium (KBr), ce dernier est inactif dans la gamme de longueurs d'ondes utilisée. La dilution est réalisée comme suit: on pèse 10 mg (avec une précision de  $10^{-4}\text{g}$ ) d'échantillon broyé et 600 mg de KBr (broyé et étuvé à 110°C). Pour obtenir des pastilles, on presse 150 mg de ce mélange (après homogénéisation) dans un moule en acier pendant 2 mn, à une pression de 10 tonnes. Les spectres (IR) représentent la moyenne de 32 balayages entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$ . La reproductibilité de l'acquisition a été contrôlée par plusieurs mesures sur le même échantillon. Le traitement et la présentation des spectres ont été réalisés par le logiciel GRAMS.

Les grains séparés de pyrochlore altéré sont poreux et intensément fracturés. L'examen au MEB montre qu'ils possèdent un revêtement plus ou moins continu de crandallite et accessoirement de millisite. Les pyrochlores frais se présentent sous forme d'octaèdres millimétriques de couleur verdâtre. Ils renferment des inclusions de calcite.

La **figure VI-40** représente les spectres d'absorbance IR obtenus pour le pyrochlore frais et le pyrochlore altéré. Les deux spectres sont très différents.

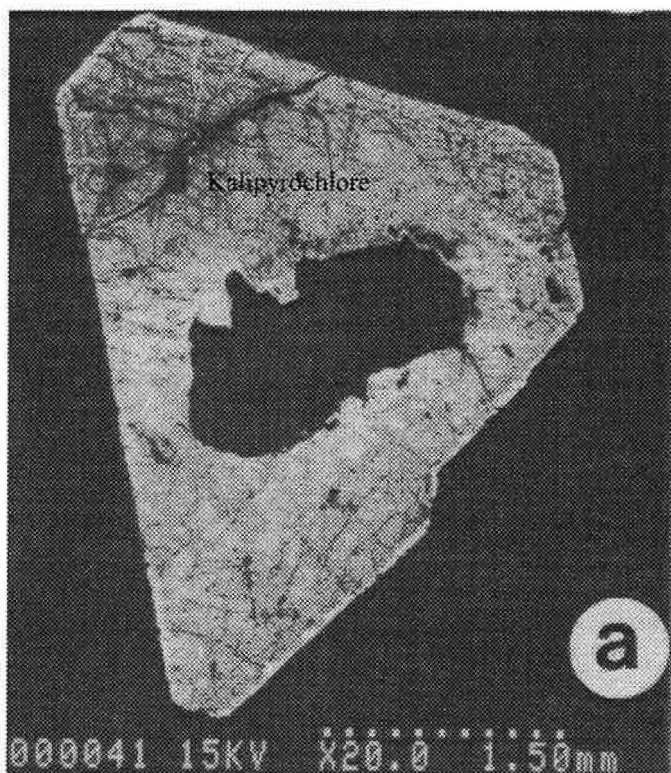


Figure VI-38A: Cristal de kalipyrochlore présentant un liseré clair riche en Ce (MEB électrons retrodiffusés).

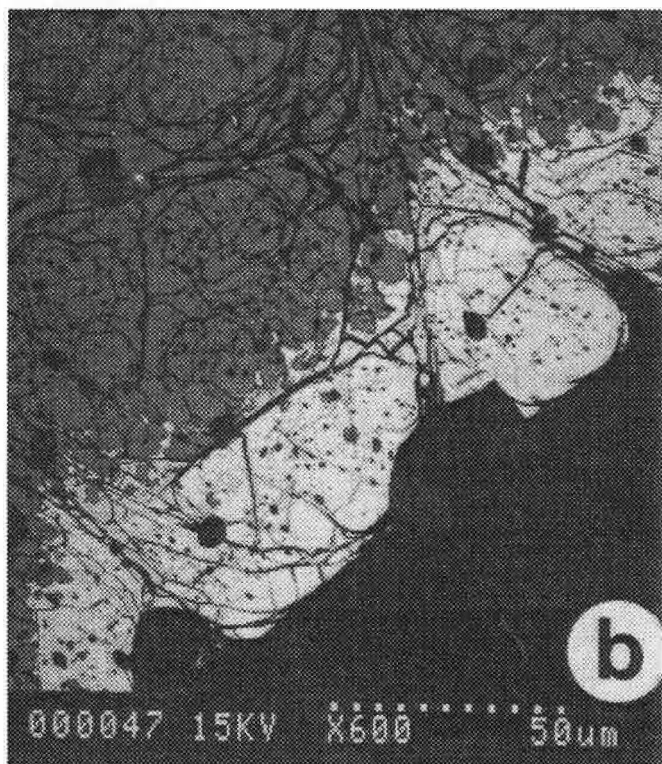


Figure VI-38B: Détail de la photo précédente.



Figure VI-39A: Cristal de Ceriopyrochlore bordé de crandalite (MEB électrons secondaires). X800.



Figure VI-39B: Répartition du Ce dans le cristal de Ceriopyrochlore de la photo précédente (Image RX, raie  $L\alpha$  1, X800).

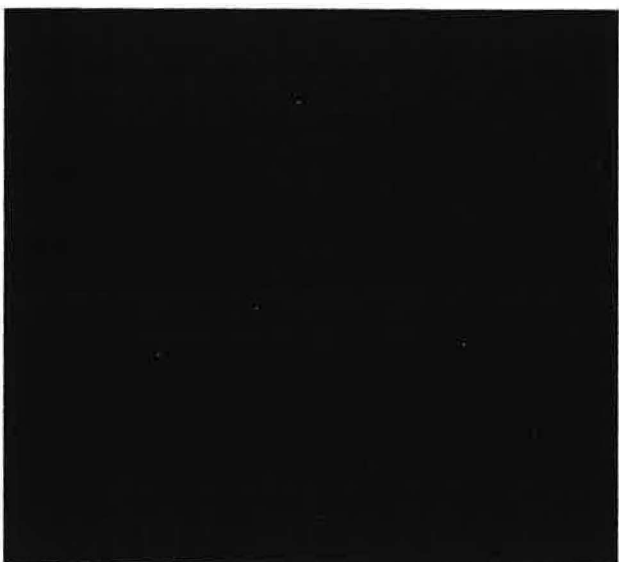


Figure VI-39C: Répartition du La dans le cristal de Ceriopyrochlore de la première photo (Image RX, raie  $L\alpha$  1, X800).

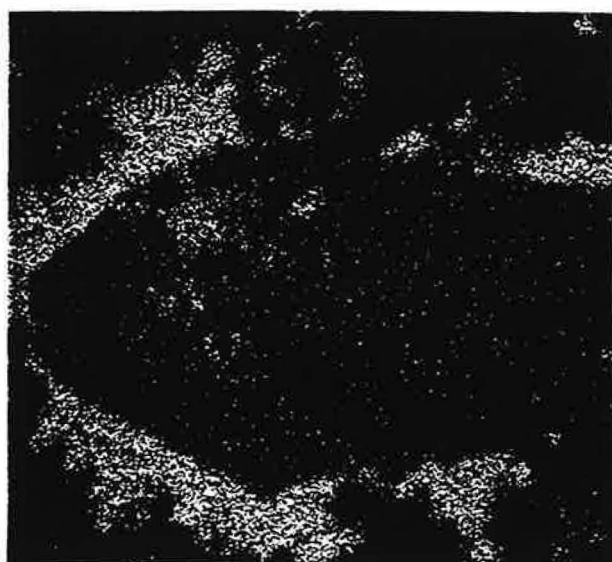
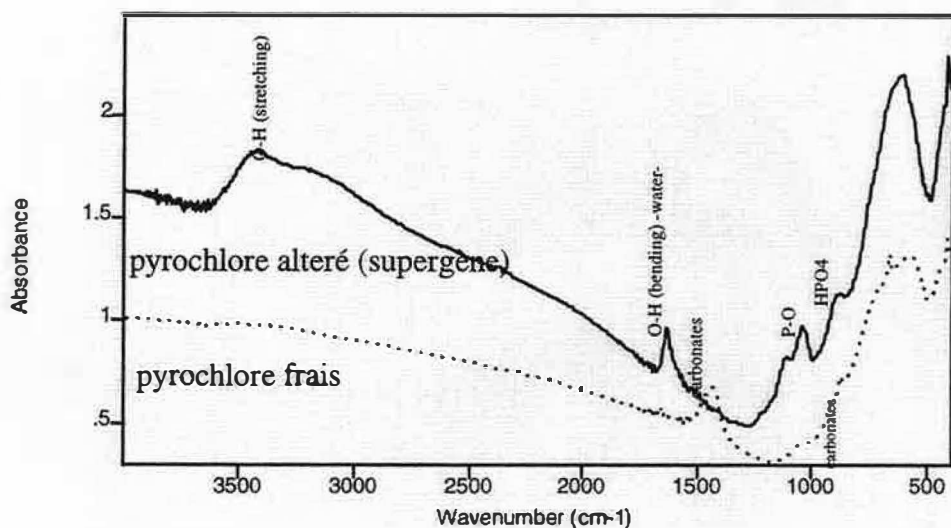


Figure VI-39D: Répartition du Ca dans le cristal de Ceriopyrochlore de la première photo; l'enrichissement externe en Ca correspond à la crandalite. (Image RX, raie  $K\alpha$  1, X800).





**Figure VI-40:** Spectres d'absorbance infrarouge du pyrochlore frais et du pyrochlore altéré. Pastille de 150 mg (à 1mg d'échantillon pour 60 mg de KBr). Les spectres représentent la moyenne de 32 balayages. La résolution est de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Une observation générale du spectre du pyrochlore altéré permet de repérer les bandes les plus significatives. Ce spectre présente une large bande d'absorption dans le domaine de vibration  $\nu$  des OH (vibration d'élongation: stretching) entre 3500 et 3200  $\text{cm}^{-1}$  avec un pic situé vers 3413  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi qu'une bande  $\delta$  plus fine des H-OH (bande de vibration de déformation angulaire: bending) vers 1630  $\text{cm}^{-1}$ . On note une bande bien évidente vers 1041  $\text{cm}^{-1}$  qui correspondrait à la vibration de valence P-O, alors que la bande à 884  $\text{cm}^{-1}$  attribuable à la vibration du groupement  $\text{HPO}_4$ . Ces deux bandes confirment la présence de minéraux phosphatés, ce qui est en accord avec les observations effectuées au MEB (présence de crandallite  $\pm$  millisite). La bande à 1041  $\text{cm}^{-1}$  présente un épaulement vers 1110  $\text{cm}^{-1}$ . Ce dernier, ainsi que la large bande vers 616  $\text{cm}^{-1}$  sont imputables aux vibrations fondamentales du pyrochlore (Krivokoneva & Sidorenko, 1971).

A la différence du spectre d'absorbance IR du pyrochlore altéré, le spectre du pyrochlore frais présente des bandes d'absorptions caractéristiques des modes vibrationnels des ions carbonates (Alder & Kerr, 1962; White, 1974; Nakamoto, 1978). Le pic à 1438  $\text{cm}^{-1}$  représente la vibration de valence doublement dégénérée ( $\nu_3$ ) du groupement C-O, alors que le pic à 876  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration  $\nu_2$  (hors du plan: out-of-plane bending) du  $\text{CO}_3$ . En effet, l'examen au MEB des grains de pyrochlore révèle la présence d'inclusions solides de calcite. La large bande caractéristique du pyrochlore (575  $\text{cm}^{-1}$ ) est légèrement décalée vers les faibles longueurs (par rapport à celle du pyrochlore altéré), tandis que la bande vers 1110  $\text{cm}^{-1}$  est à peine perceptible.

## **B- Couplage de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et de l'analyse thermique**

Si l'application des analyses thermiques aux matériaux géologiques, en particulier dans le cadre d'études minéralogiques, est relativement courante (Kulp et al., 1952;

Schultze, 1969; Krivokoneva & Sdorenko, 1971; Mackenzie, 1972; Todor, 1976; Lindqvist & Rehtijärvi, 1979; Heide, 1982; Warne, 1987; Earnest, 1988; Stoch, 1991), le couplage analyse thermique-spectroscopie IRTF est très rare. Ce couplage est particulièrement intéressant, car il permet au cours d'un programme thermique, de suivre et de caractériser les pertes de masse, et d'acquérir une analyse calorimétrique différentielle.

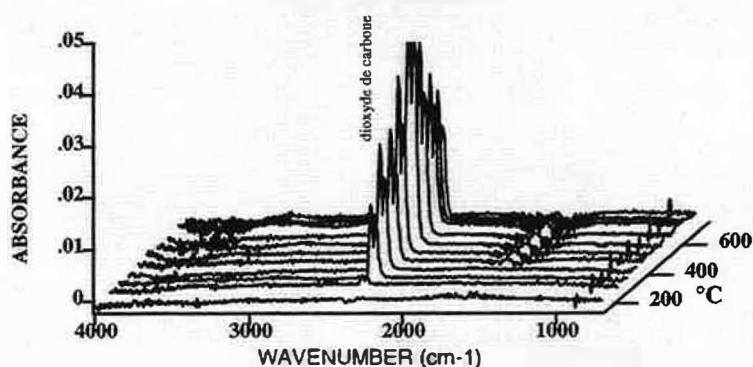
L'appareil utilisé pour l'analyse IR des gaz est un FTS 40 de DIGILAB (UNIX) équipé d'un compartiment gaz dont la cellule thermostatée d'une longueur de 10 cm, est balayée en permanence par les gaz issus de l'analyseur thermique. L'analyseur thermique employé est un DSC 111 de SETARAM permettant des analyses thermogravimétriques, ainsi que des mesures d'enthalpie. Les conditions opératoires pour l'analyse des gaz par infrarouge sont: 4 balayages avec une résolution de  $8\text{ cm}^{-1}$ , le domaine spectral s'étend de 4000 à  $700\text{ cm}^{-1}$ , la ligne de transfert a été thermostatée à  $150^{\circ}\text{C}$  et la cellule à  $180^{\circ}\text{C}$ , un logiciel approprié permettant l'acquisition en permanence des spectres (environ 1 spectre par seconde). Dans un premier temps, une montée en température de  $20^{\circ}\text{C}/\text{mn}$  a été utilisée afin de mettre en évidence les variations d'enthalpie, mais pour des mesures plus précises, il a été nécessaire de travailler à une vitesse plus lente ( $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ) pour assurer un bon équilibre thermique au sein de l'échantillon. Toutefois, il faut signaler que la mise en place de chemises de protection en quartz pour l'analyse calorimétrique influe sur la température exacte du phénomène (retard de transfert thermique). La montée en température a été effectuée de la température ambiante à  $800^{\circ}\text{C}$ , le gaz de balayage étant de l'argon.

#### a- Caractérisation des émanations de gaz lors du programme thermique

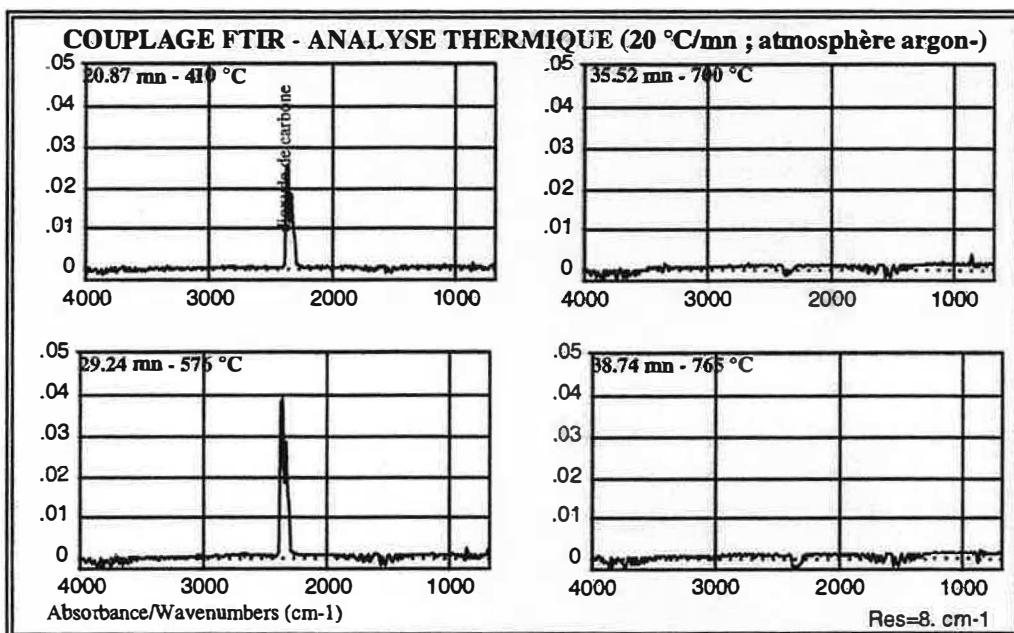
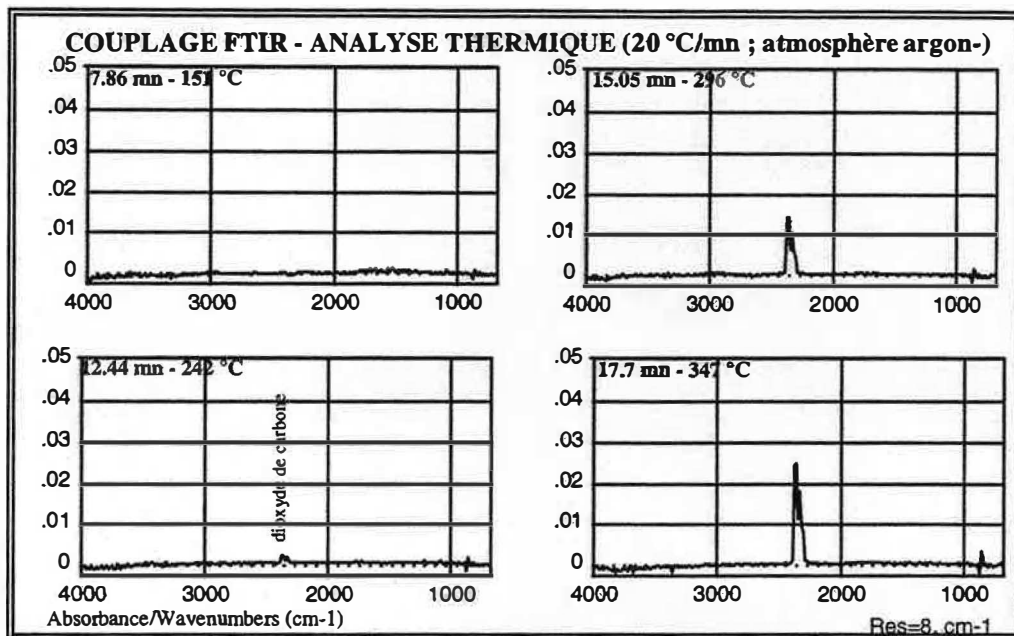
##### a<sub>1</sub>- Cas du pyrochlore frais

La caractérisation des gaz dégagés lors de la montée de températures, fournit des informations précieuses sur les modifications structurales, les réactions chimiques et tout autre changement de texture affectant l'échantillon étudié. Ces informations sont souvent complémentaires de celles obtenues par l'analyse thermique différentielle.

L'étude de l'échantillon du pyrochlore frais met en évidence, un dégagement de dioxyde de carbone, lors de l'élévation de la température (**Figure VI-41**). Ce départ de  $\text{CO}_2$  débute vers  $242^{\circ}\text{C}$  (12.44 mn) et se maintient jusqu'à des températures de l'ordre de  $576^{\circ}\text{C}$  (29.24 mn) (**Figure VI-42**). Aucun gaz n'est détectable au-delà de ces températures.



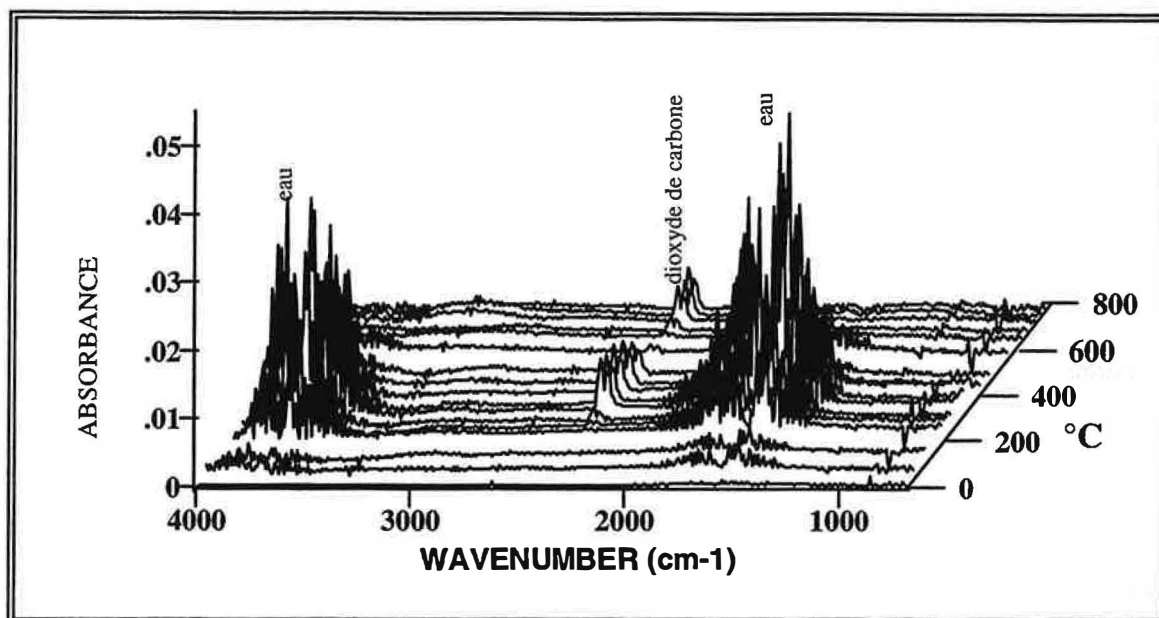
**Figure V-41:** Aperçu de départ de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température dans le pyrochlore frais.



**Figure VI-42:** Caractérisation thermique et chronologique de l'émanation du CO<sub>2</sub>.

#### a<sub>2</sub>- Cas du pyrochlore altéré

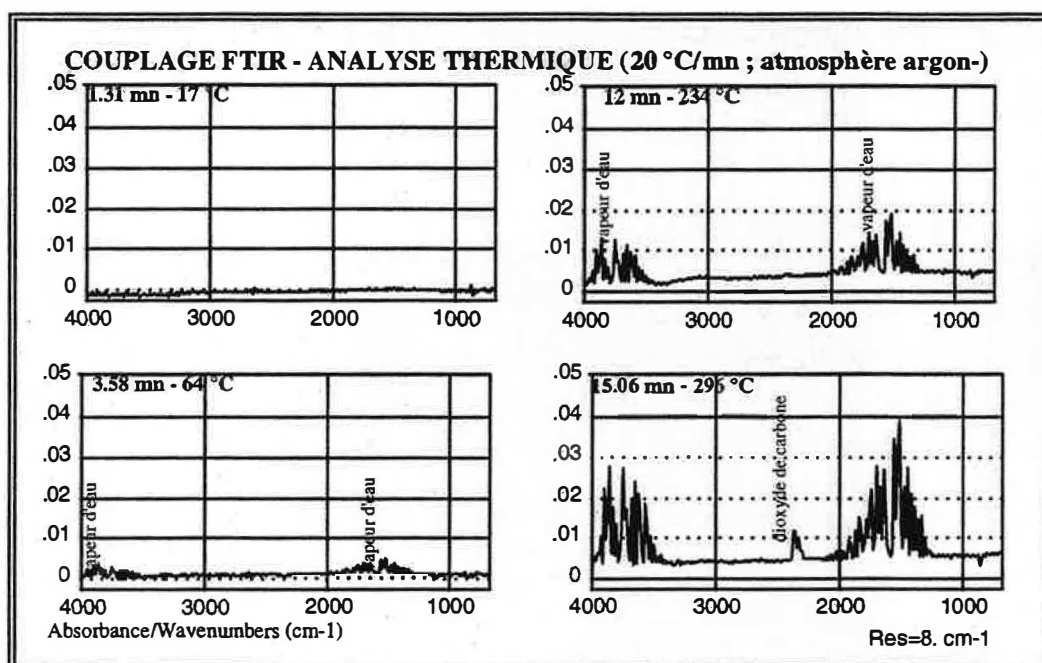
L'allure générale des départs de gaz au cours de l'évolution thermique du pyrochlore altéré témoigne d'une composition plus complexe de cet échantillon. En effet, la **figure VI-43** montre des départs d'eau et une libération biphasée du dioxyde de carbone.

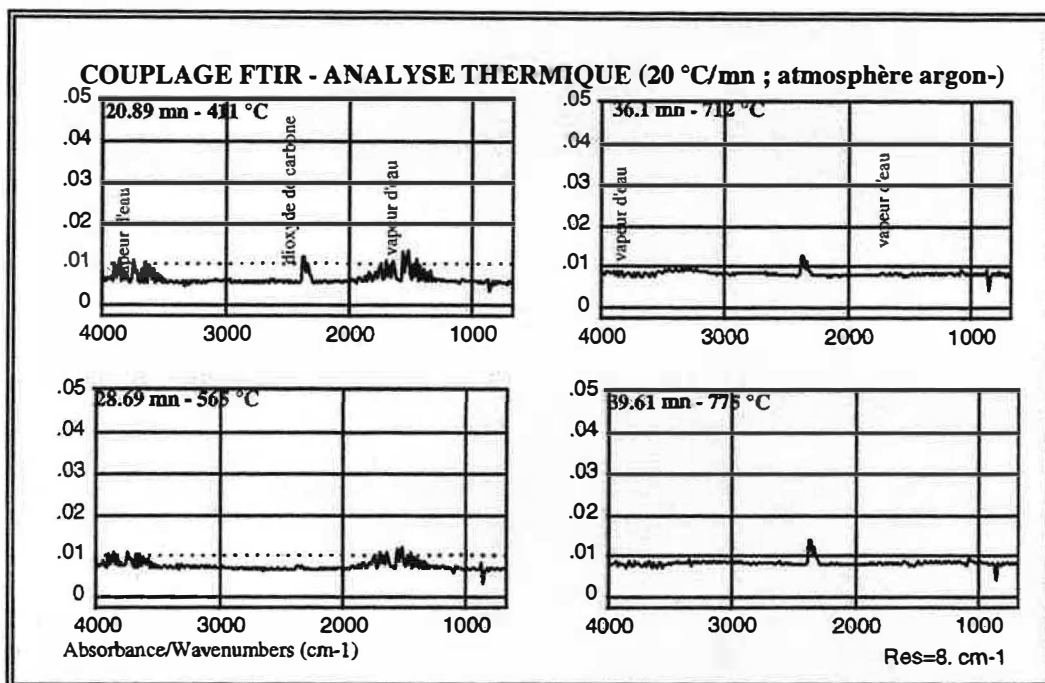


**Figure VI-43:** Allure générale des départs de gaz du pyrochlore altéré au cours de la montée en température.

Lors de l'élévation de la température, on note (**figure VI-44**):

- un premier départ de l'eau (probablement adsorbée) entre 64°C et 150°C (deux petits pics après 3.58 mn);
- une libération de l'eau associée à la structure cristalline qui ne commence vraiment que vers 234°C (au bout de 12 mn);
- vers 296°C et en même temps que la libération de l'eau, l'amorce de la première phase de libération du dioxyde de carbone qui est d'ailleurs plus tardive dans le pyrochlore frais;
- que cette première phase de libération du CO<sub>2</sub> se maintient jusqu'à des températures de l'ordre de 411°C (20.89 mn);
- que le départ de l'eau s'achève vers 565°C;
- qu'une deuxième phase de libération du CO<sub>2</sub> débute vers 712°C et se maintient jusqu'à 775°C (39.61 mn).





**Figure VI-44:** Caractérisation thermique et chronologique des différents départs gazeux de l'échantillon du pyrochlore altéré.

### b- Analyse thermique

L'analyse thermique a été réalisée en conditions inertes avec l'Ar comme gaz de balayage. L'atmosphère neutre empêche toute réaction d'oxydation susceptible d'interférer avec les transformations du pyrochlore lors de la montée en température. Les courbes DTA (analyse thermique différentielle), TG (analyse thermogravimétrique) et sa dérivée (DTG) sont présentées. Afin que les résultats de l'évolution thermique du pyrochlore frais et altéré soient comparatifs, on a opéré sous les mêmes conditions analytiques et sur des masses d'échantillons identiques.

#### b<sub>1</sub>- Cas du pyrochlore frais

Pour le pyrochlore frais, aucune variation significative d'enthalpie n'est observée, ce qui témoigne de sa grande stabilité durant l'élévation de température. D'autres auteurs ont noté cette absence de réaction lors du traitement thermique de pyrochlore frais (Kulp et al., 1952; Krivokoneva & Sidorenko, 1971; Lindqvist & Rehtijärvi, 1979).

#### b<sub>2</sub>- Cas du pyrochlore altéré

La **figure VI-45** présente les courbes DTA, TG et DTG obtenues sur 11.9 mg d'échantillon du pyrochlore altéré chauffé jusqu'à 800°C (10°C/mn). Le premier pic endothermique (DTA) vers 76°C est corrélé à une perte de masse de l'ordre de 0.2%. Cet événement est à mettre en liaison avec la libération de l'eau d'adsorption, comme le montrent les analyses IR de gaz (**figure VI-43 et 44**). Le second pic endothermique ( $T_{\max} = 282^{\circ}\text{C}$ ) est lié à la libération simultanée de l'eau et du dioxyde de carbone (première phase). La perte de masse correspondante est proche de 9% de la masse initiale de l'échantillon. On peut noter qu'il existe une analogie entre les variations de la courbe thermogravimétrique dérivée (DTG) et la courbe DTA.

Un pic exothermique est observé entre 540°C et 645°C avec un maximum à 596°C. La reproductibilité de ce pic a été vérifiée par deux programmes linéaires de montée en température : le premier avec une élévation de température à raison de 20°C/mn, et le deuxième avec une montée en température de 10°C/mn. On a noté un léger décalage du pic exothermique vers les hautes températures (604°C au lieu de 596°C) lors de la montée rapide en température (20°C/mn). La poudre de l'échantillon a été examinée par diffraction

des rayons X avant et après chauffage afin d'identifier les transformations minéralogiques. On peut souligner que la poudre blanchâtre avant chauffage prend une teinte rosâtre après chauffage. Le pic exothermique correspondrait à la cristallisation d'un oxyde de niobium. En effet, le spectre de diffraction X de l'échantillon avant chauffage (**figure VI-46**) correspond à celui d'un bariopyrochlore hydraté (paramètre de maille  $a = 10.549$ ) de référence provenant de Panda Hill (Tanzanie). Une faible quantité de crandallite est également détectée. Le spectre de diffraction X de l'échantillon après chauffage correspond à celui d'un pyrochlore chauffé jusqu'à 700°C (paramètre de maille  $a = 10.366$ ) provenant de la carbonatite d'Oka (Québec, Canada) auquel s'est ajoutée une nouvelle phase. Cette dernière correspond à un oxyde de niobium (**figure VI-47**).

## **VI- DISCUSSION ET CONCLUSIONS**

### **1- LES PYROCHLORES FRAIS MAGMATIQUES**

Les pyrochlores magmatiques sont des minéraux peu ou pas hydratés, ils renferment fréquemment des inclusions de calcite et d'apatite qui participent pour une large part dans la précipitation du pyrochlore. Le Nb est très soluble dans un fluide riche en carbonates, fluor et phosphates (Aleksandrov et al., 1985): la cristallisation précoce de calcite et d'apatite consommant  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{F}^-$ , diminue donc la solubilité du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et provoque la précipitation du pyrochlore (Gittins, 1986), d'où le piégeage fréquent d'inclusions de calcite et d'apatite par le pyrochlore.

Les carbonatites et les roches alcalines qui leur sont associées se caractérisent par un fort enrichissement en LREE par rapport au HREE (Borodin et al., 1961; Semenov, 1963; Loubet et al., 1972; Lin et al., 1973; Eby, 1975; Möller et al., 1980; Hogarth, 1989; Mariano, 1989). En effet, les carbonates de LREE seraient plus résistants à la décomposition thermique que les carbonates de HREE qui sont moins polarisables (Möller, 1989). Les pyrochlores à Lueshe (tous faciès confondus) montrent un enrichissement en LREE par rapport au HREE, reproduisant ainsi fidèlement la distribution des REE dans leurs roches hôtes, en particulier les pyrochlores dans les sövites qui sont riches en LREE.

Les variations chimiques (Ta, Nb) enregistrées pour les pyrochlores frais les répartissent selon une tendance majeure, caractérisée par une augmentation du rapport Ta/Nb suivant la séquence suivante: Pyroxénite → Sövite → Nodule → Syénite. La cause essentielle du fractionnement entre Nb et Ta au cours des stades tardi- à fini-magmatique résiderait dans la différence de stabilité thermiques des complexes formés par ces deux éléments. En effet, les complexes formés par Ta préservent leur stabilité jusqu'à des faibles températures (Wang et al., 1982). A une échelle plus réduite, celle des cristaux individuels par exemple, le mécanisme de fractionnement Nb/Ta pourrait être amplifié par des différences de degré de diffusion pouvant exister pour ces deux éléments.

Pratiquement tous les complexes carbonatitiques présentent des roches alcalines qui leur sont associées. A l'inverse, les roches alcalines ne sont pas toujours liées (spatialement et/ou génétiquement) à des carbonatites. Les syénites (non associées aux carbonatites) d'origine crustale ou mantéllique (manteau supérieur) ont respectivement des rapports Ta/Nb de 1/10 et 1/15 (Heinrich, 1969; Wedepohl, 1969; Gerasimovsky, 1979). Ces rapports caractéristiques des syénites et de leurs minéraux sont largement plus élevés que ceux des carbonatites, qui sont au maximum de l'ordre de 1/100. Vlasov (1966) a donné un rapport Ta/Nb de 1/60 pour des pyrochlores provenant de carbonatites. Les rapports Ta/Nb calculés ici à partir de 8 analyses de carbonatites de Lueshe (Van Wambeke, 1965) varient entre 1/527 et 1/285. Or les rapports Ta/Nb enregistrés pour les pyrochlores dans les syénites à Lueshe

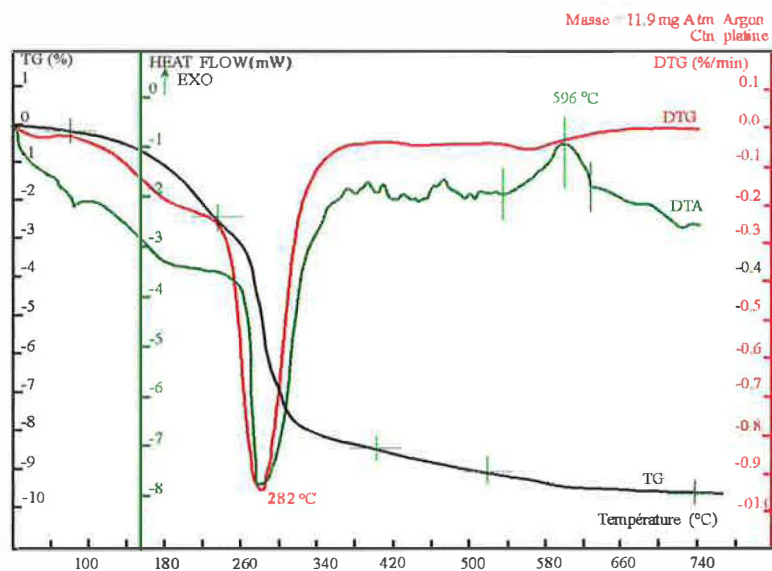


Figure VI-45: Courbes DTG, TG et DTA du pyrochlore altéré

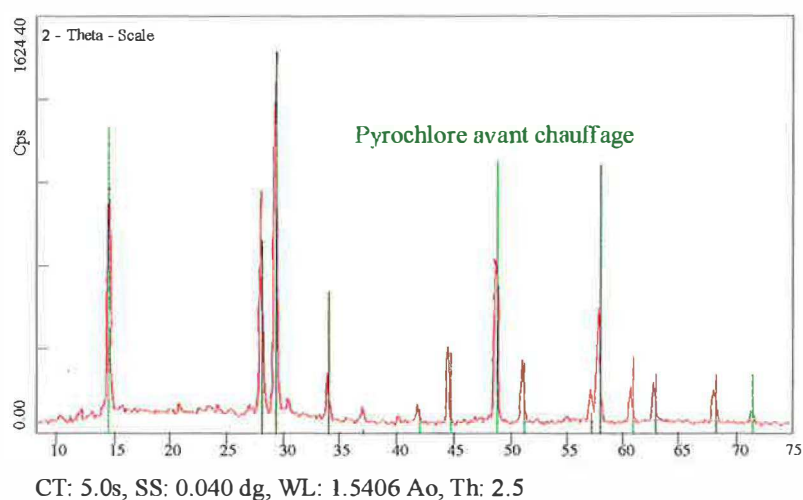


Figure VI-46: Spectre de diffractométrie rayon X du pyrochlore altéré avant chauffage.

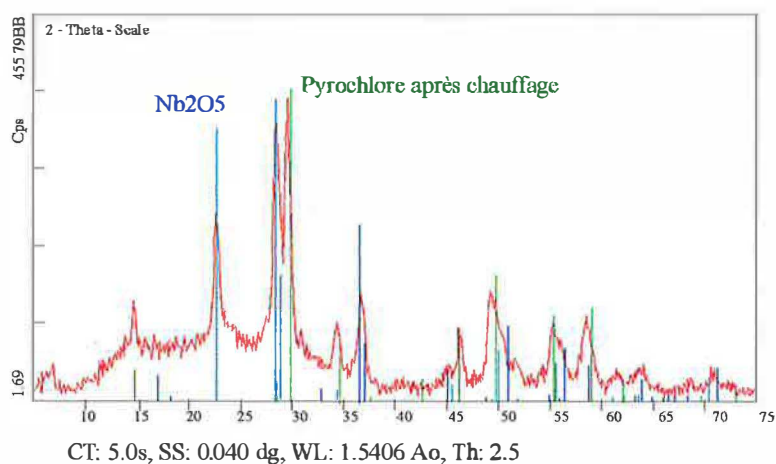


Figure VI-47: Spectre de diffractométrie rayon X du pyrochlore altéré après chauffage.

( $1/43 < \text{Ta/Nb} < 1/19$ ) sont inférieurs à ceux reportés dans la littérature pour les syénites. Une telle différence pourrait résulter d'un échange entre le magma mantéllique carbonatitique ascendant (avec un rapport Ta/Nb compris entre 0 et 1/71) et le magma silicaté subcrustal (Maravic et al., 1989) plus ou moins cristallisé. Ainsi, les syénites formées à des profondeurs plus faibles que les carbonatites s'enrichissent en Nb par échange avec le magma carbonatitique. Le rapport Ta/Nb pourrait donc fournir des informations précieuses lors des prospections géochimiques dans le cas où les roches carbonatées associées à la syénite ne sont pas affleurantes. La gamme de variation du rapport Ta/Nb dans les pyrochlores des nodules est assez large et balaye aussi bien le champ des pyrochlores dans les sövites que celui des pyrochlores dans les syénites. Cette variation s'expliquerait par un degré d'assimilation et d'échange plus ou moins poussé de "reliques" syénitiques par le magma carbonatitique. Le rapport Ta/Nb extrêmement faible ( $0 < \text{Ta/Nb} < 1/1134$ ) dans les pyrochlores des roches pyroxénitiques témoignerait:

- d'une origine cumulative de ce type de roches, héritant ainsi des caractéristiques d'un magma peu différencié,
- ou d'une origine métasomatique des pyroxénites qui serait caractérisée par un important fractionnement entre Ta et Nb.

Cependant, la texture rubanée des roches pyroxénitiques, ainsi que leur position de bordure par rapport à la sövite, s'apparente plutôt à un faciès cumulatif.

Selon Hogarth (1989), la substitution du  $\text{Nb}^{5+}$  par  $\text{Si}^{4+}$  (cation plus large) paraît peu probable et les pyrochlores riches en Si reportés dans la littérature seraient plutôt porteurs d'inclusions silicatées. Les pyrochlores des roches pyroxénitiques relativement riches en Si ont fait l'objet d'une étude approfondie au MEB, afin d'avoir une appréciation correcte sur la présence du Si. L'absence d'inclusions silicatées, la répartition homogène du Si au sein des grains examinés et la bonne anticorrélation entre Si et Ti, suggèrent que Si pourrait être introduit dans la structure du pyrochlore. Il convient de noter que les pyrochlores de la carbonatite du complexe de Bingo situé à 175 Km au Nord de Lueshe, présentent des teneurs en  $\text{SiO}_2$  allant jusqu'à 15% en poids d'oxyde (Wall et al., 1993).

## 2- LES PYROCHLORES HYDROTHERMALISES

La composition des pyrochlores frais reste fondamentalement proche de la formule théorique idéale  $(\text{CaNa})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{F,OH})$ , les principales transformations hydrothermales des pyrochlores se manifestant par une hydratation (les teneurs en eau estimées d'après les totaux d'analyses vont de 2 à 9%), un lessivage sélectif des ions occupant les sites A et Y suivant les schémas de substitution (8) et (9), un enrichissement en Sr et LREE et dans une moindre mesure de K et Ba, ainsi qu'une légère mobilisation du Nb couplée à une incorporation de Si et Fe. Ces transformations découlent de la grande capacité des pyrochlores à tolérer des vacances dans les sites A et Y, ce qui permet aux ions de migrer assez facilement en réponse à tout déséquilibre chimique entre pyrochlore et fluide circulant. En effet, la structure du pyrochlore est composée d'un réseau d'octaèdres  $\text{BO}_6$  reliés par leurs sommets. Ce réseau présente un ensemble de tunnels parallèles au plan  $\{110\}$  renfermant les sites A et Y, et c'est ainsi que le septième oxygène et les ions A et Y qui occupent les places vides ne sont pas indispensables à la stabilité de la structure. Le lessivage sélectif des cations occupant le site A concerne par importance décroissante Na puis Ca comme l'avait déjà remarqué plusieurs auteurs (Van Wambeke, 1970; Chelishchev & Marina, 1972; Lumpkin & Ewing, 1995). Par ailleurs, certains travaux suggèrent que le Nb peut être mobile sous des conditions hydrothermales (Gieré, 1986; Williams & Gieré, 1988; Gieré, 1990; Gieré & Williams, 1992), métasomatiques (Murphy & Hynes, 1986; Flohr, 1994), ou supergènes (Lottermoser & England, 1988). Or nos résultats montrent qu'effectivement, dans les pyrochlore



hydrothermalisés, Nb peut être mobilisé dans des faibles proportions par rapport aux cations occupant le site A.

Si l'on vient à considérer les conditions physico-chimiques de l'altération hydrothermale, les réactions d'hydratation, de lessivage et d'échanges cationiques impliquées révèlent certaines caractéristiques du fluide hydrothermal, en particulier son caractère acide avec de faibles activités en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{Nb}^{5+}$  et des activités en  $\text{Sr}^{2+}$ , LREE, Fe et Si relativement élevées. L'enrichissement des fluides post-magmatiques liés aux carbonatites, en particulier en LREE au fur et à mesure de la chute de la température et de la pression, a déjà été démontré (Vlasov, 1966; Semenov, 1974; Bedson, 1983; 1984; Hamilton & Bedson, 1986; Hamilton, 1989) et les paragenèses hydrothermales observées sont liées à l'évolution de la composition du fluide au fur et à mesure de la progression de l'altération. Les associations hydrothermales de pyrochlore, ferrocolumbite ( $\text{FeNb}_2\text{O}_6$ ) et/ou fersmite ( $\text{CaNb}_2\text{O}_6$ ), ainsi que de pyrochlore et lueshite ( $\text{NaNbO}_3$ ), sont connues dans certains complexes carbonatitiques (James & McKie, 1958; van der Veen, 1960; 1963; Heinrich, 1966; 1980; Kapustin, 1980). A Lueshe, en plus de ces phases un certain nombre de minéraux ont été décrits pour la première fois: l'ancylite-(Ce) [ $\text{Sr REE} (\text{CO}_3)_2 (\text{OH}) \text{H}_2\text{O}$ ], la strontianite et la célestite dans les sövites transformées et la parisite-(Ce) [ $(\text{REE})_2 \text{Ca} (\text{CO}_3)_3 \text{F}_3$ ], la synchysite-(Ce) [ $(\text{REE}) \text{Ca} (\text{CO}_3)_2 \text{F}$ ] et la barytine dans les nodules hydrothermalisés.

L'un des phénomènes caractéristiques de cette altération hydrothermale réside certainement dans la mobilité séquentielle des cations. On peut ainsi établir une chronologie relative de lessivage des éléments, en particulier dans le site A d'où est d'abord lessivé Na, suivi du Ca. Pendant les premiers stades d'altération, l'interaction entre fluide hydrothermale (à faible  $a_{\text{Na}}$ ,  $a_{\text{Ca}}$ ,  $a_{\text{F}}$ ,  $a_{\text{Nb}}$  et forte  $a_{\text{Sr}}$ ,  $a_{\text{LREE}}$ ,  $a_{\text{Si}}$ ,  $a_{\text{Fe}}$ ) et le pyrochlore frais provoque une hydratation et un accroissement des vacances dans les sites A et Y aux dépens du départ de  $\text{Na}^+$  et  $\text{F}^-$  suivant la substitution  $\text{Na}^+ + \text{F}^- = \text{VA} + \text{VY}$ , qu'on peut résumer par la réaction (11):



La fersmite I peut donc précipiter et le fluide hydrothermal s'enrichit ainsi progressivement en  $\text{Na}^+$  et  $\text{F}^-$  et quand  $a_{\text{Na}^+}$  devient suffisamment élevée, la lueshite peut précipiter dans les zones de contact carbonatite/syénite en utilisant  $\text{Na}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$  libéré simultanément du site B.

Après la précipitation de la fersmite I et de la lueshite et la diminution du rapport  $a_{\text{Na}}/a_{\text{Ca}}$  (dans le fluide résiduel) qui en découle, l'évolution de l'altération des pyrochlores serait largement contrôlée par les variations des activités de Fe et Ca. Ainsi, sous une activité de Na faible à modérée, la substitution  $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-} = \text{VA} + \text{VY}$  va contribuer à l'enrichissement du fluide hydrothermal en Ca. La fersmite I continue à précipiter. La pseudomorphose du pyrochlore par la columbite I peut intervenir à ce stade suivant la réaction (12) contribuant ainsi à la décalcification des pyrochlores. Le calcium lessivé serait partiellement compensé par des échanges cationiques introduisant Sr et LREE dans la structure du pyrochlore.



Le développement de la columbite I serait donc légèrement postérieur à l'apparition de la fersmite I et non synchrone comme l'avait suggéré Van Wambeke (1965). La fersmite II pseudomorphosant la columbite I résulterait d'une diminution de  $a_{\text{Fe}}$ . Cette chute de  $a_{\text{Fe}}$  est à mettre en relation avec la précipitation de la columbite et avec la présence de fayalite observée dans certaines veines hydrothermales.

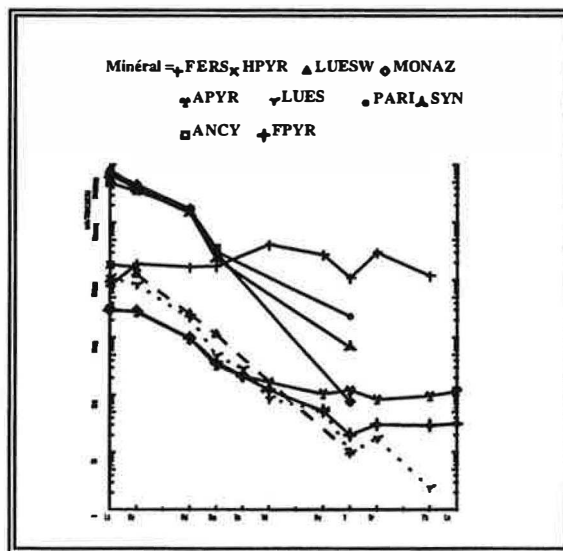
La formation de la lueshite nécessite une mobilisation du Nb qui semble être favorisée lors des altérations post-magmatiques (Möller, 1989). Au gisement de Lueshe, de tels mouvements de fluides seraient responsables des enrichissements locaux en Nb observés le long de zones de contact carbonatite/syénite. La lueshite va aussi hériter certaines caractéristiques du fluide, en particulier sa richesse en LREE, car malgré l'absence de site calcitique susceptible de contenir les terres rares, la somme des REE dans ce minéral reste

supérieure à celle du pyrochlore frais. La **figure VI-48** montre que le spectre de terres rares de la lueshite normalisé aux chondrites a le même aspect que celui des minéraux hydrothermaux porteurs de terres rares (parisite, synchysite et ancylite). Les rapports  $(La/Y)_{ch}$  de la lueshite et de la synchysite, qui sont respectivement de 1020 et 1044, indiquent que les terres rares de ces minéraux sont fractionnées avec un enrichissement en LREE par rapport aux HREE. Les fractionnements entre terres rares légères et terres rares intermédiaires  $((La/Nd)_{ch})$  restent comparables pour l'ensemble de ces minéraux comme le montre le **tableau VI-13**.

|          | $(La/Nd)_{ch}$ |            | $(La/Nd)_{ch}$ |
|----------|----------------|------------|----------------|
| Ancylite | 2.97           | Synchysite | 4.77           |
| Parisite | 5.21           | Lueshite   | 3.97           |

**Tableau VI-13:** Rapport  $(La/Nd)_{ch}$  des carbonates de terres rares et de la lueshite. Valeurs moyennes calculées à partir de 25 analyses à la microsonde pour l'ancylite, 14 analyses pour la parisite et 14 analyses pour la synchysite. Analyse de la lueshite d'après Van Wambecke (1965).

Le subparallélisme des spectres de la lueshite et de ceux de la parisite, de la synchysite et de l'ancylite, prouve que la lueshite a précipité à partir du même fluide responsable de la dissolution partielle de la calcite et de la précipitation dans des microveines des trois carbonates de TR. Le spectre de la fersmite II avec un rapport  $(La/Y)_{ch}$  de 0.73, diffère radicalement des spectres des autres minéraux hydrothermaux. Van Wambecke (1965) décrit une altération supergène de cette fersmite II qui se traduit par une hydratation et un lessivage partiel des cations occupant le site A. La diminution du rapport  $(La/Y)_{ch}$  de cette fersmite II serait donc due à l'altération météorique et les changements physico-chimiques qu'elle provoque, en particulier de pH (Burt & London, 1982; Burt, 1989; Elderfield et al., 1990; Fleischer, 1965; Fleischer & Altschuler, 1969). Pour le pyrochlore hydrothermalisé, seuls La et Ce ont été dosés. Les lanthanides plus lourds que Ce sont souvent sous la limite de détection de la microsonde, il en va de même pour Y, ce qui réduit grandement l'utilisation de ces spectres. On peut toutefois noter que par rapport au pyrochlore frais, les teneurs moyennes en La et Ce dans les pyrochlores hydrothermalisés peuvent être multipliées par un facteur proche de 6.



**Figure VI-48:** Spectres de terres rares normalisés aux chondrites (Sun & McDonough, 1989) des minéraux hydrothermaux (moyennes de microanalyses de l'ancylite = ANCY, de la synchysite = SYN, de la monazite de la parisite = PARI), du pyrochlore frais (FPYR) et des pyrochlores altérés (HPYR = pyrochlore hydrothermalisé, APYR = pyrochlore altéré par l'altération supergène) et de la lueshite (LUES). Analyses de FPYR, APYR, HPYR et LUES obtenus par ICP-MS. A titre comparatif les analyses de la fersmite (FERS) et de la lueshite (LUESW) donnés par Van Wambecke (1965) sont également reportées.

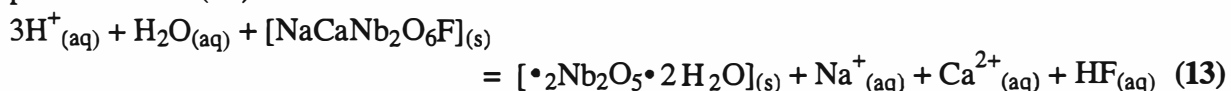
Par comparaison avec d'autres travaux réalisés sur les altérations hydrothermales de carbonatites (Winkler, 1979; Aleksandrov et al., 1975; Heinrich, 1980), les températures du fluide ont été estimées à 200-350°C. Ces températures sont en accord avec les données de synthèse réalisées sur les altérations des pyrochlores par Lumpkin (1995).

### **3- ALTERATION SUPERGENE DES PYROCHLORES**

L'altération supergène du complexe de Lueshe a provoqué une mobilisation et une redistribution complexe des éléments chimiques. Cette mobilisation a été influencée par plusieurs facteurs dont l'altérabilité des phases primaires. Le pyrochlore suffisamment résistant s'est accumulé de manière relative dans le profil latéritique où il a subi des transformations chimiques et texturales.

L'intime association entre le pyrochlore et la crandallite trouve sa justification dans la similitude structurale entre ces deux minéraux. La crandallite et l'alunite ont une structure équivalente (Heinrich, 1937; Pabst, 1947; Rong & Wang, 1965; Blount, 1974) qui est fortement apparentée à celle du pyrochlore (Goreaud & Raveau, 1980). En effet dans les structures, l'analogie entre  $KAl_3(OH)_6O_6$  et  $M_4O_{12}$  où les atomes Al et M (Nb, Ti, Ta) sont octacoordonnés, ainsi que l'empilement des couches  $Al_3(OH)_6O_3$  et  $M_3O_9$  le long de l'axe c de la maille élémentaire, fait que pour deux couches successives on peut passer d'une structure à l'autre par un glissement de  $a_H/\sqrt{3}$  ( $a_H$  étant le paramètre a de la maille élémentaire hexagonale de la crandallite/alunite) comme le montre la **figure VI-49**. Ceci donne la relation suivante  $c_H = a_C\sqrt{3}$  entre la maille hexagonale de la crandallite/alunite et la maille cubique du pyrochlore. On peut noter toutefois que les directions du glissement sont différentes et sont orientées à 180° l'une de l'autre. Le pyrochlore peut donc constituer un substrat pour la croissance de la crandallite. Cette relation texturale pyrochlore/crandallite a des conséquences importantes sur le procédé de valorisation du minerai. Le traitement de concentration utilisé au gisement de Lueshe est la flottation. Cette technique basée sur la fixation des minéraux rendus hydrophobes artificiellement à une phase gazeuse dispersée, est largement conditionnée par la plus ou moins grande complexité des associations minérales et de leurs textures. En effet, les grains de pyrochlores provenant du minerai apatitique flotteront plus facilement que les grains mixtes à recouvrement de crandallite provenant des minerais crandallitiques.

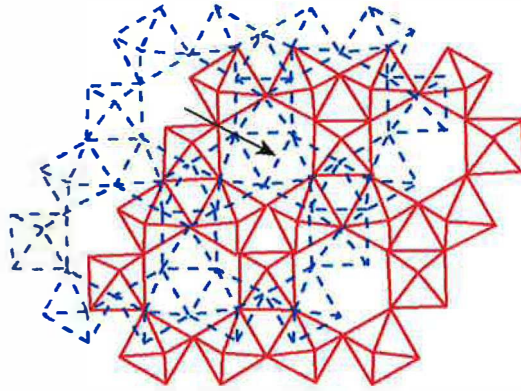
Comme lors de l'altération hydrothermale, les pyrochlores se montrent très sensibles aux conditions physico-chimiques supergènes. La sensibilité des pyrochlores se manifeste par une hydratation et des lessivages selon les substitutions (8), (9) et (10) que l'on peut résumer par la réaction (13):



Des lessivages au sein de pyrochlores provenant de latérites ont déjà été observés dans plusieurs complexes carbonatitiques: à Mabounié (Laval et al., 1988), à Mt Weld (Lottermoser & England, 1988), à Tomtor (Entin et al., 1993) et à Araxá (Lumpkin, 1995). A Lueshe, ces lessivages sont accompagnés de réactions d'échange cationique formant les différentes variétés supergènes du pyrochlore.

La pluralité de composition de pyrochlores dans la latérite de Lueshe témoigne des grandes capacités d'échanges de ces minéraux. La minéralogie des roches parentales a influencé de manière conséquente la composition chimique des pyrochlores altérés, en particulier dans le cas du kali- et du bariopyrochlore. Le kalipyrochlore est présent uniquement dans le gisement de Lueshe où il constitue la variété la plus dominante, alors que le bariopyrochlore a été décrit dans d'autres complexes carbonatitiques: à Panda Hill en Tanzanie (Jäger et al., 1959), à Bingo au Zaïre (Van Wambecke, 1971) et à Araxá au Brésil

A: pyrochlore



B: Crandallite

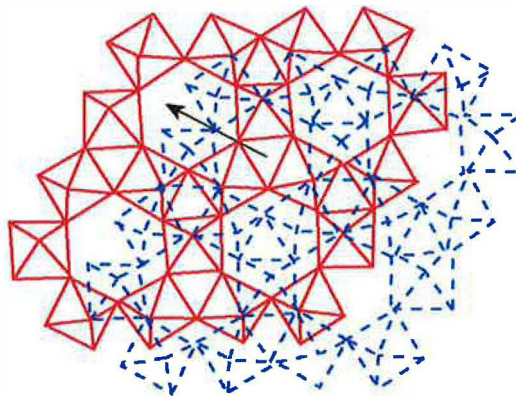
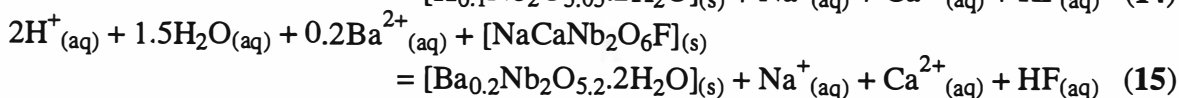
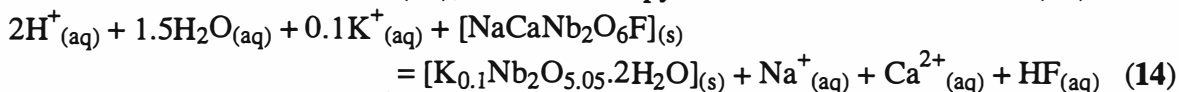


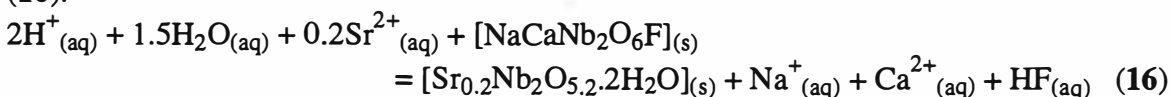
Figure VI-49: Empilement de deux couches adjacentes dans la structure du pyrochlore (A) et de la crandalite (B) d'après Goreaud & Raveau (1980).

(Issa Filho et al., 1984). D'une manière simplifiée, la formation du kalipyrochlore peut s'effectuer suivant la réaction (14), celle du bariopyrochlore suivant la réaction (15):



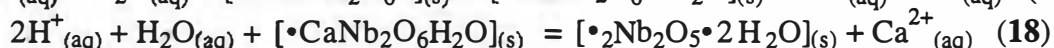
Ces réactions impliquent que le fluide supergène était relativement acide et à faibles  $a_{\text{Na}^+}$ ,  $a_{\text{Ca}^{2+}}$  et  $a_{\text{HF}}$ . L'apport en cations à gros diamètre  $\text{K}^+$  et  $\text{Ba}^{2+}$  serait assuré par altération des feldspaths.

Dans la littérature, le strontiopyrochlore est généralement décrit comme un produit de l'altération supergène (Lapin et al., 1988; Lottermoser & England, 1988; Lapin, 1989; Lapin & Kulikova, 1989). Dans la latérite de Lueshe, le strontiopyrochlore se répartit en deux groupes (**figure VI-37**) dont la genèse serait différente. Un groupe (B) enrichi en Sr et qui résulterait de l'altération supergène du pyrochlore magmatique selon la réaction simplifiée (16):



La formation de ce premier type de strontiopyrochlore serait fortement dépendante de l'activité locale en  $\text{Sr}^{2+}$  dans le fluide. Cette activité est fonction de la prédominance des phases minérales magmatiques (en particulier l'apatite) et hydrothermales (ancylite, célestite, strontianite) porteuses de Sr et de la paragenèse secondaire supergène. Le deuxième groupe du strontiopyrochlore proviendrait de la surimposition de deux types d'altération : à l'altération hydrothermale qui provoque un départ presque total de F, une chute du rapport Na/Ca et un enrichissement en Sr, vient se surimposer l'altération supergène induisant essentiellement des lacunes dans le site A par lessivage du reste de Ca et un apport limité de Sr. Toutefois il faut souligner que le strontiopyrochlore présent dans la latérite ne montre pas de zonation périphérique en Sr comme c'est le cas pour le pyrochlore hydrothermalisé (**figure VI-22**). En conséquence, la validité d'une genèse polyphasée du strontiopyrochlore impliquerait une homogénéisation de la distribution de Sr lors de l'altération supergène.

La composition chimique des calciopyrochlores donne à ces minéraux un caractère d'indicateur de l'évolution de l'altération supergène. En effet, l'absence de Na dans ces pyrochlores montre qu'il existe un lessivage séquentiel du site A. Na est d'abord lessivé suivant la réaction (17), suivi par le départ de Ca selon la réaction (18):



L'absence des autres cations (dans le site A), et en particulier de K, est à mettre en parallèle avec la paragenèse secondaire. En effet, les observations pétro-minéralogiques montrent que la présence du calciopyrochlore est limitée au faciès présentant de la jarosite  $[\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ . L'altération de la carbonatite localement riche en sulfures (pyrite) va accroître les activités en  $\text{Fe}^{3+}$  et  $(\text{SO}_4)^{2-}$  du fluide. En présence de  $\text{K}^+$  provenant de la dissolution de la microlite, la jarosite peut précipiter. Cette précipitation va diminuer l'activité en  $\text{K}^+$  dans le fluide et empêcher l'apparition du kalipyrochlore.

Le ceriopyrochlore est rencontré uniquement dans la base du profil, où les conditions d'oxydoréduction sont changeantes suite au battement de la nappe phréatique. Lors de la vidange de la nappe pendant la saison sèche, le temps de rétention des solutions serait contrasté selon la perméabilité locale. En effet, la circulation des solutions et le retour des conditions oxydantes seraient rapides dans les domaines très poreux, alors que les fluides sont retenus plus longtemps dans les niveaux peu perméables (riches en argiles). L'oxydation de

$\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Ce}^{4+}$  serait favorisée lors du passage des solutions d'une zone peu perméable à une zone perméable où les conditions oxydantes ont déjà été rétablies. Le  $\text{Ce}^{4+}$  ainsi produit est retenu par le pyrochlore sous forme d'un nourrissage des parties externes des pyrochlores altérés (**figure VI-38**). Un tel phénomène va inhiber l'apparition de la cérianite ( $\text{CeO}_2$ ) qui représente le plus souvent une signature des changements des conditions oxydoréduction durant l'altération supergène (Graham, 1955; Frondel & Marvin, 1959; Van Wambecke, 1971; Styles & Young, 1983; Mariano, 1989a; 1989b; Willet et al., 1989; Braun et al., 1990). Le fait que les minéraux secondaires porteurs de TR, en particulier la crandallite, ne montrent d'anomalie négative en Ce que lorsqu'ils sont développés aux alentours immédiats du ceriopyrochlore, constitue un argument supplémentaire en faveur du caractère local de l'oxydation du  $\text{Ce}^{3+}$  en  $\text{Ce}^{4+}$ .

Les résultats de l'analyse infrarouge (absorbance) permettent une caractérisation précise des phases minéralogiques présentes dans chaque échantillon. Cette signature minéralogique est très lisible dans les spectres (**figure VI-40**) : présence de calcite dans le pyrochlore frais et de phosphates alumineux dans le pyrochlore altéré. Il est à remarquer l'important état d'hydratation du pyrochlore altéré, marqué par la présence d'intenses bandes OH à  $3413\text{ cm}^{-1}$  (stretching) et à  $1630\text{ cm}^{-1}$  (bending). Cette hydratation explique, pour une large part, le bouclage bas des analyses à la microsonde de ces minéraux.

Les résultats de l'analyse thermique ont permis une évaluation précise de la stabilité du pyrochlore en fonction de son état d'altération. En effet, le pyrochlore frais ne montre pas de transformation au cours de l'élévation de température. Le seul événement détectable est le dégagement du dioxyde de carbone entre  $242^\circ\text{C}$  et  $576^\circ\text{C}$ , qui serait concordant avec une décomposition des inclusions calciques. Le pyrochlore altéré se différencie du frais par sa fragilité de structure, donnant lieu à des transformations lors du traitement thermique. Après une libération de l'eau d'adsorption (de  $64^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ ), l'évolution thermique du pyrochlore est marquée par une déshydratation entre  $234^\circ\text{C}$  et  $565^\circ\text{C}$  (**figure VI-44**). Elle est aussi accompagnée par une perte de masse de l'ordre de 9% et par une décroissance du paramètre  $a$  de la maille, comme le suggèrent les spectres de diffraction X. Cette déshydratation est suivie par la cristallisation d'une nouvelle phase orthorhombique ( $a = 6.175\text{ Å}$ ,  $b = 29.175\text{ Å}$ ,  $c = 3.930\text{ Å}$ ) d'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). L'apparition de cette phase additionnelle est marquée par un pic exothermique dans la courbe DTA qui s'étend dans un intervalle de température de  $540^\circ\text{C}$  à  $640^\circ\text{C}$ , le maximum du pic se trouvant à  $594^\circ\text{C}$ . La température de formation du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est étroitement liée à la fin de la déshydratation du pyrochlore. Rappelons que l'altération supergène fait passer le pyrochlore d'une composition initiale proche de la formule idéale  $(\text{Ca},\text{Na})_2\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$  vers un pôle hydraté lacunaire du type  $\bullet_2\text{Nb}_2\text{O}_5 \bullet \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  et ses variantes (baryopyrochlore:  $\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_{5+x}\text{H}_2\text{O}$ , strontiopyrochlore:  $\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_{5+x}\text{H}_2\text{O}$  et kalipyrochlore:  $\text{K}_x\text{Nb}_2\text{O}_{5+x}\text{H}_2\text{O}$ ), par le biais des substitutions (17) et (18). En réponse à l'élévation de la température, la déshydratation du pyrochlore altéré peut commencer dès que l'énergie apportée peut vaincre les énergies de liaison de l'eau dans la structure. Une fois cette déshydratation achevée, la structure du pyrochlore est déstabilisée et on peut assister à une recristallisation sous forme d'une phase orthorhombique d'oxyde de niobium ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Des travaux d'analyses thermiques menés essentiellement sur des pyrochlores métamictes, montrent que la formation de nouvelles phases est étroitement liée à la composition initiale du pyrochlore. Quand il renferme du Ca, de la fersmite peut apparaître dans un intervalle de température de  $750^\circ\text{C}$  à  $930^\circ\text{C}$  (Bonshtedt-Kupletskaya, 1951; Sörum, 1955; Gaidukova, 1960; Gorzhevskaya & Sidorenko, 1962), alors que la lueshite apparaît plutôt à partir de pyrochlore non altéré et semble être favorisée par une atmosphère non inerte (Gorzhevskaya & Sidorenko, 1962; Lindqvist & Rhehtijärvi, 1979).

En résumé, l'eau joue un rôle essentiel dans la stabilité du pyrochlore altéré et par conséquent dans la sensibilité de ce minéral aux changements des conditions physico-chimiques, en particulier à l'augmentation de la température.

Le départ biphasé du CO<sub>2</sub> (**figure VI-44**) serait à mettre en liaison avec la présence de la crandallite et de la millisite dans l'échantillon de départ. Ces deux minéraux peuvent contenir CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans leurs structures en substitution de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, et ils sont potentiellement susceptibles de libérer du CO<sub>2</sub> au cours de la montée en température. Les teneurs en crandallite et millisite dans l'échantillon étudié sont très faibles. La caractérisation précise des départs de CO<sub>2</sub> est due à la grande sensibilité de la méthode utilisée. En effet, selon la loi de Beer ( $A = \epsilon_{\lambda}lc$ ), l'absorbance ( $A$ ) d'un gaz est reliée à sa concentration ( $c$  en mol.l<sup>-1</sup>), à la longueur  $l$  (en cm) de la cuve de gaz et à un coefficient  $\epsilon_{\lambda}$  spécifique du gaz. Ce coefficient  $\epsilon_{\lambda}$  est élevé dans le cas du dioxyde de carbone, ce qui intensifie la hauteur d'absorbance de ce gaz et interdit toute comparaison quantitative entre les départs de plusieurs gaz (en l'absence d'un étalonnage préalable).

***CONCLUSIONS***

***GENERALES***





## CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Le complexe plutonique de Lueshe est formé de syénites, de carbonatites (sövite et béforsites), de nodules et de pyroxénites. Les études pétrographiques, minéralogiques et en particulier géochimiques montrent que le magma syénitique n'est probablement pas cogénétique avec le magma carbonatitique. En effet, les syénites de Lueshe montrent des caractéristiques "hybrides" différentes de celles des syénites typiques traduisant l'interaction avec le magma carbonatitique.

L'étude géochimique et minéralogique des carbonatites montre que leur composition géochimique est pluri-modale. Nous avons pu distinguer trois grands types: (1) le premier correspond à une composition fortement magnésienne (carbonatite à magnésite et béforsite à magnésite), riche en magnétite et pauvre en TR et Sr; (2) le deuxième correspond à une composition à Mg et Ca ( $Mg > Ca$  et moyennement riche en TR et Sr) est constitué de béforsites et de béforsites riche en Ca et (3) le troisième type de composition calcique (riche en TR et Sr) correspond aux sövites dont l'évolution magmatique est marquée par l'enrichissement en TR, Fe et Mg.

Des béforsites à ankérites ont été également observées à Lueshe mais leur rattachement à l'un de ces trois types est assez délicat vu leur grande variabilité géochimique.

La distribution spatiale des pyroxénites (faciès de bordure) ainsi que leur texture rubanée peuvent être attribuées à un faciès cumulatif du magma carbonatitique. La composition géochimique des zones sombres, riches en pyroxènes des pyroxénites s'apparente avec celles des carbonatites.

Les nodules de composition syénitique ont été incorporés et partiellement assimilés par le magma carbonatitique. Ils présentent une composition chimique intermédiaire entre celle des syénites et celle des carbonatites. Le rapport Ta/Nb des nodules est proche de celui des carbonatites. Cependant, il faut noter que la gamme de variation du rapport Mn/Fe des calcites des syénites est la même que celle des nodules. Il en est de même des teneurs en F des apatites des syénites et celles des nodules varient dans les mêmes proportions.

A Lueshe, le système magmatique aurait fonctionné en mode polyphasé, véhiculant des magmas formés à des profondeurs probablement différentes. Le magma carbonatitique riche en Mg serait généré à des profondeurs plus élevées ( $>20\text{Kb}$ ) que celles nécessaires à la formation du magma riche en Ca (Eggler, 1978 ; Le Bas, 1989).

Après son intrusion dans les terrains métamorphiques, le complexe de Lueshe a été le siège d'une altération hydrothermale:

- Dans les sövites, les microveines hydrothermales contiennent un assemblage d'ancylite-(Ce), de strontianite, de célestite, de barytine et de fayalite. Les observations pétrographiques permettent d'établir un ordre d'apparition de ces minéraux. L'ancylite-(Ce) est le premier minéral hydrothermal à apparaître. Certaines strontianites représentent des produits d'altérations de l'ancylite.

- Dans les nodules, les microveines renferment de la parisite-(Ce), de la synchysite-(Ce), et de la barytine. Les différences de paragenèses hydrothermales dans les microveines des sövites et leurs nodules apparaissent être contrôlées par  $a_{Ca^{2+}}$ ,  $a_{CO_3^{2-}}$  et le pH du fluide.

- Dans les béforsites hydrothermalisées, aucun carbonate de TR n'a été observé. La paragenèse hydrothermale est formée par la monazite-(Ce), la dolomite, la forstérite et le quartz.

Ces observations sont compatibles avec un modèle dans lequel le ou les fluides hydrothermaux réagissent avec des roches différentes (sövite, nodule, béforsites) produisant

dans chaque cas des quantités variables de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{2-}$ . Le transport des TR dépend de la nature du complexant, carbonaté du type  $\text{TR}(\text{CO}_3)_2^-$  dans les sövites et les nodules et phosphaté du type  $\text{TRH}_2\text{PO}_4^{2+}$  dans les béforsites. Ces fluides ont un pH légèrement acide à basique.

L'analyse des principaux mécanismes intervenant dans la différenciation de la latérite de Lueshe montre les possibilités générales de filiation aussi bien minérale que géochimique, à l'intérieur de chacun des faciès et entre l'ensemble des faciès. La différenciation de la latérite de Lueshe s'est réalisée principalement aux dépens de la sövite par des évolutions fondamentalement verticales des produits d'altérations. Cette différenciation peut être considérée comme autochtone et litho-dépendante. Des variations lithologiques dans la roche mère induisent des variabilités locales des faciès latéritiques (faciès apatitiques en particulier).

Les successions ordonnées de faciès du bas vers le haut du profil (faciès apatitiques → faciès crandallitiques) résultent ainsi de l'enchaînement de diverses transformations en place. Elles constituent des séries évolutives minérales et géochimiques à différenciation croissante vers le sommet du profil. Le passage d'un faciès à un autre est généré par les altérabilités différentielles des phases primaires.

L'évolution générale de cette latérisation est contrôlée par deux mécanismes géochimiques principaux, d'accumulation et de soustraction de matière qui sont à l'origine des principales paragenèses minérales. Ces deux mécanismes distincts et opposés interviennent de manière sensiblement synchrone entre deux horizons latéritiques par le biais de transfert de matière comme le montre le bilan isoniobium.

Le premier mécanisme dissout les carbonates et garantit le taux initial d'enrichissement relatif des phases résiduelles telles que le pyrochlore et l'apatite. Par la suite, dans les stades latéritiques évolués l'apatite est dissoute, et elle est relayée par une série de minéraux phosphatés (millisite → crandallite → wavellite et variscite). Les principaux constituants secondaires sont représentés par la crandallite, la goethite et la nacrite.

La nature des minéraux des TR dans le profil latéritique dépend des minéraux porteurs de TR dans les roches fraîches. Les minéraux hydrothermaux riches en TR du fait de leur faible quantité ne jouent qu'un rôle négligeable dans le contrôle du stock pré-latéritique de TR. Les principaux produits d'altération porteurs de TR sont la crandallite, le rhabdophane et plus rarement la monazite. Durant l'altération supergène, les monazites se rééquilibrent et montrent un rapport  $(\text{La/Y})_{\text{ch}}$  comparable à celui des autres phases néoformées.

Les expériences d'attaques acides séquentielles menées sur les différents types de minerais nous ont permis de montrer qu'une partie de TR a été adsorbée par des hydroxydes de fer et par la wavellite.

Dans les différents faciès du complexe de Lueshe, les pyrochlores sont parmi les premières phases à cristalliser. Leurs compositions chimiques montrent un accroissement du rapport Ta/Nb selon la séquence: pyroxénite → sövite → nodule → syénite, rappelant en cela l'évolution de ce rapport observée pour les compositions de roches totales.

La présente étude a mis en relief la grande vulnérabilité du pyrochlore vis à vis des conditions physico-chimiques du milieu, vulnérabilité qui se manifeste d'abord lors de l'altération hydrothermale par des franges réactionnelles (riches en Sr et TR) visibles sur de nombreux cristaux, ensuite lors de l'altération supergène par des variations significatives de compositions chimiques. En effet, le pyrochlore s'accumule de manière relative tout le long de la différenciation latéritique. Toutefois, il est affecté par des changements géochimiques successifs qui l'amènent à des états de plus en plus hydratés et fragiles mais sans changement d'état minéralogique. Les différentes compositions chimiques du pyrochlore dans les roches hydrothermalisées et dans les faciès latéritiques représentent des mémoires géochimiques des compositions des fluides, y compris les anomalies en Ce (ceriopyrochlore).

L'imagerie en cathodoluminescence (CL) des apatites donne des informations qui ne peuvent pas être obtenues ni en microscopie optique classique, ni même en imagerie d'électrons rétrodiffusés. Des zonations magmatiques ont été ainsi mis en évidence. Les différentes couleurs CL observées sont dues à la présence d'éléments mineurs souvent indécélables en microanalyse.

L'étude en spectroscopie CL permet l'identification des éléments chimiques responsables des émissions CL. Pour les apatites de Lueshe les principaux excitateurs CL sont  $Mn^{2+}$ ,  $Eu^{2+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$  et  $Sm^{3+}$ . Du fait que les activateurs CL sont identiques dans toutes les apatites (tous faciès confondus), il est difficile d'établir à partir de la cathodoluminescence (uniquement) des liens génétiques entre les apatites altérées et les apatites fraîches.

Cette étude à montrer la grande complexité des associations minérales dans ce gisement latéritique de Nb. En effet, le pyrochlore (en raison d'une similitude de structure) constitue un substrat sur lequel se développe la crandallite. Le procédé de traitement du minerai de Lueshe est la flottation. Certes, cette méthode constitue le moyen le mieux adapté pour valoriser cette minéralisation (complexe), et elle conduit à des séparations poussées et sélectives des pyrochlores, mais son handicap découle des problèmes de texture posés par les grains mixtes. L'intime association pyrochlore/crandallite peut diminuer considérablement la flottabilité des grains mixtes. Dans les parties sommitales du profil (les plus riches en Nb), le pyrochlore peut être complètement enrobé par la crandallite. De tels grains ne réagissent pas de manière optimale vis-à-vis des collecteurs de flottation et peuvent être perdus avec le stérile. Aussi, parmi les solutions, on peut envisager la réalisation d'un préconcentré de grains mixtes lourds, préconcentré qui pourra être ensuite broyé afin d'opérer ultérieurement une séparation sélective (flottation). Cependant, en raison des critères économiques, ce schéma parallèle de traitement ne pourra être appliqué que sur une faible proportion du tout venant (les zones les plus transformées), permettant un gain très appréciable d'énergie.

***REFERENCES***

***BIBLIOGRAPHIQUES***



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aagaard, P. (1974):** Rare earth element adsorption on clay minerals. Bull. Group. Franç. Argiles **26**, 193-199.
- Adams, J.W. (1968):** Rhabdophane from rare earth occurrence, VALLEY Country, Idaho. U.S.Geol.Survey Prof.paper **600-B**, B48-B51.
- Adamson, D.J. (1944):** Carbon and oxygen isotopic composition of some marine sedimentary apatites from Iraq. *Economical Geology*, **75**, 1231-1233.
- Afonin, E.G. & Pechurova, N.I. (1987):** Complex formation of Nd (III) with phosphoric acid. *Zh. Neorg. Khim.*, **33**, 2141-2142.
- Ahrland, S. (1968):** Thermodynamics of complex formation between hard and soft acceptors and donors. *Struct. Bond.*, **5**, 118-149.
- Akers, W.T, Grove, M, Mark Harrison, T. & Ryerson, F.J (1993):** The instability of rhabdophane and its unimportance in importance in monazite paragenesis. *Chemical. Geology*, **110**, 169-176.
- Albers, K.H, Alegria, B, Meixner, K-T , Schuermann, B , Phillip, S , Naud, J , Verkaeren, J, Nasraoui, M , Bilal, E , Garcia, D , Gruffat, J.J , Guy, B , Moutte, J , Wall, F , Williams, C.T and Woolley, A.R (1994):** Applied mineralogy of pyrochlore and related minerals in the weathering zones of the niobium deposits of the Lueshe and Bingo carbonatites, Zaire. Final Report to European Commission. EC Contract No: MA2M-CT90-0038. Unpublished 138 pp.
- Alder, H.H & Kerr, P.F. (1962):** Infrared study of aragonite and calcite. *Am. Mineral.* **47**, 700-711.
- Alderton, D.H., Pearce, J.A.& Potts, P.J. (1980):** Rare earth mobility during granite alteration; evidence from southwest England. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **49**, 149-165.
- Aleksandrov, I.V, Trusikova, T.A, & Tupitsin, B.P. (1975):** The geochemistry of niobium and tantalum in the carbonatite process. In A.I. Tugarinov, Ed, Recent contributions to geochemistry and analytical chemistry, 335-344. John Wiley, New York.
- Aleksandrov, I.V, Krasov, A.M & Kochnova, L.M (1985):** Effect of potassium, sodium and fluorine on association of rock-forming minerals and formation of tantalum-niobium ore mineralization in rare metal granite pegmatites. *Geokhimiya*, 620-629.
- Andersen, T. (1984):** Secondary processes in carbonatites: petrology of "rØdberg" (hematite-calcite-dolomite carbonatite) in the Fen central complexe, Telemark (South Norway). *Lithos*, **17**, 227-245.
- Anderson, T. (1986):** Compositional variation of some rare earth minerals from the Fen complex (Telemark, SE Norway): implications for the mobility of rare earths in carbonatite system. *Mineralogical Magazine*, **50**, 503-509.
- Andersen, T. (1987):** A model for the evolution of hematite carbonatite, based on whole-rock major and trace element data from the Fen complex, southeast Norway. *Applied Geochemistry*, **2**, 163-180.
- Antun, P (1964):** Age du volcanisme du Kahuzi et du Biega (Kivu). *Rapp. Ann. 1963, Mus. R. Afr. Centr., Sect. Geol. Miner. Pal. Tervuren, Belgique*, 77-78.
- Antun, P (1965 a):** Quelques considérations sur la géologie des terrains anciens de la crête Congo-Nil au Rwanda et au Burundi. *Rapp. Ann. 1964, Mus. R. Afr. Centr., Dept. Geol. Miner.*, 38-42.
- Antun, P (1965 b):** Problèmes relatifs à la géologie de terrains anciens du Kivu central. *Rapp. Ann. 1964, Mus. R. Afr. Centr., Dept. Geol. Miner.*, 42-45.
- Argall, G.O (1980):** Three iron ore bodies of Bayan Obo. *World Mining*, January, 38-41.
- Arrhenius, G., Bramlette, M.N. & Piciotto, E. (1957):** localization of radioactive and stable heavy nuclides in ocean sediments. *Nature (London)*, **180**, 85-86.

- Aspden, J.A (1980)** : The mineralogy of primary inclusions in apatite crystals extracted from alno ijolite. *Lithos*, **13**, 263-268.
- Bailey, D.K. (1964)**: Crustal warping - a possible tectonic control of alkaline magmatism. *Journal of Geophysical Research*, **69**, 1103-1111.
- Bailey, D.K. (1993)**: Carbonate magmas. *Journal of the geological Society, London*, Vol. **150**, 637-651.
- Balashov, Y.A., Ronov, A.B, Migdisov, A.A. & Turanskaya, N.V (1964)**: The effect of climate and facies environment on the fractionation of the rare earths during sedimentation. *Geochem. Int.* **10**, 951-969.
- Banfield, J.F & Eggleton, R.A. (1989)**: Apatite replacement and Rare Earth mobilization, fractionation and fixation during weathering. *Clays and Clay Miner.*, **37**, 2, 113-127.
- Bardossy, G. & Aleva, G.J.J. (1990)**: Lateritic Bauxites. *Developments in Economic Geology*, **27**, Elsevier, Amsterdam, 639 pp.
- Barker, J.C & Mardock, C.L (1988)**: Lithophile Metal, REE-Y-Nb Deposits on Southern Prince of Wales Island, Alaska, in D.J.T. Carson and A.H Vassiliou (Editors). *Process Mineralogy VIII, Minerals, Metals and Materials Society*, 139-158.
- Bayliss, P & Levinson, A.A (1988)**: A system of nomenclature for rare-earth mineral species: Revision and extension. *Am. Mineral*, **73**, 422-423.
- Bedson, P (1983)**: The origin of carbonatites and their relation to other rocks by immiscibility. Thesis, Univ Manchester, UK.
- Bedson, P (1984)**: Rare earth element distribution between immiscible silicate and carbonate liquids. *Nat Environ Res Council Publ Ser D25*: 12-19.
- Beevers, C.A & McIntyre, D.B (1946)**: The atomic structure of fluorapatite and its relation to that of tooth and bone material, *Mineralogical Magazine* **27**, 254-257.
- Bell, K. & Blenkinsop, J. (1987)**: Nd and Sr isotopic compositions of East African carbonatites: implications for mantle heterogeneity. *Geology*, **15**, 99-102.
- Bellon, H & A. Pouclet (1980)**: Datations K/Ar de quelques laves du Rift-Ouest del' Afrique Centrale ; implication sur l'évolution magmatique et structurale.
- Benjamin, M.M. & Leckie, J.O. (1981)**: Multi-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxides. *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 209-221.
- Bethune, P. De (1949)**: Sur les manifestations bénignes du métamorphisme. *Acad. roy. Belg. Bull. Classe des Sciences*, (5) t **35** (1949), 1073-1088.
- Bethune, P. De (1952)**: Etudes pétrographiques dans les monts Rwindi (Kivu, Congo Belge). *Mém. hist. Géol. Univ. Louvain* **16**, 221-229.
- Bethune, P. De (1956 a)**: Caractères pétrographiques des carbonatites de la Lueshe (Kivu-Congo Belge). *Ann.Soc.Géol.Belg.*, t. LXXX.
- Bethune, P. De (1956 b)**: La busorite une roche feldspathoïdale nouvelle du Kivu. *Ann.Soc.Géol.Belg.*, t. LXV.
- Bethune, P. De (1956 )**: Les carbonatites de la Lueshe (Kivu - Congo Belge). *C.R.As.Paris*, t **243**.
- Bethune, P. De & Meyer, A. (1957)**: Carbonatites in Kivu. *Nature*, vol. **179**, 270-271, February, 2, 1957.
- Bidoglio, G. & Marcandalli, B. (1983)**: Caratterizzazione e determinazione di costanti di stabilità di carbonato-complessi di lantanidi. *Eur. Comm., Rep. EUR 8275*, 97 pp.
- Bilal, B.A & Koss, V. (1982)**: Complex formation of trace elements in geochemical systems, VI. Study on the formation of hydroxo fluoro mixed ligand complexes of the lanthanide elements in fluoride bearing systems. *Polyhedron*, **1**, 239-241.
- Bingler, L.S. & Byrne, R.H. (1989)**: Phosphate complexation of Gd (III) in aqueous solution. *Polyhedron*, **8**, 1315-1320.

- Black, R., Lameyre, J. & Bowden, P. (1985):** The structural setting of alkaline complexes. *Journal of African Earth Sciences*, **3**, 5-16.
- Blanc, P., Cesbron, F., Ohnenstetter, D., Rémond, G. & Rouer, O. (1992):** Etude de zircons naturels par cathodoluminescence à basse température. Séminaire «Zircon: morphologie et structure interne», Vandœuvre-les-Nancy, 8p.
- Blanc, P., Roger, G. & Couto, H. (1994):** Recherches de signatures magmatique et hydrothermale dans les apatites du nord du Portugal: étude par cathodoluminescence, microscopie électronique à balayage et microsonde électronique. *Bull. Soc. Géol. France*, t. 165, **4**, 329-339.
- Blount, A.M (1974):** The crystal structure of crandallite. *Am.Mineral*, **59**, 41-47.
- Bonin, B. & Lameyre, J. (1978):** Reflexions sur la position et l'origine des complexes magmatiques anorogéniques. *Bulletin de la société Géologique de France*, (7), t. XX, 45-59.
- Bonnot-Courtois, C. & Jaffrezic-Renault, N. (1982):** Etude des échanges entre terres rares et cations interfoliaires de deux argiles. *Clay Miner.*, **17**, 409-420.
- Bonnot-Courtois, C. & Flicoteaux, R. (1989):** Distribution of rare-earth and some trace elements in Tertiary phosphorites from the Senegal Basin and their weathering products, *Chem. Geol.*, **75**, 311-328.
- Bonshtedt-Kupletskaya, E.M. (1951):** Mineralogy of the alkalic pegmatites of the Vshnevyye Mts. *Izd. Akad. Nauk SSSR, Moscow*.
- Borgniez, G (1944):** Observations géologiques au Kivu. *Bull. Ass. Ing. Fac. tech. Hainaut à Mons, Sect. congolaise*, n° 5.
- Borisov, M.S, Yelesin, A.A., Lebedev, I.A, Filiminiv, V.T. & Yakovliev, G.I. (1966):** Investigations of complex formation of trivalent actinides and lanthanides in phosphoric acid solutions. *Radiokhimiya*, **8**, 42-48.
- Borodin, L.S & Nazarenko, I.I (1957):** Chemical composition of pyrochlore and diadochic substitution in the  $A_2B_2X_7$  molecule. *Geochemistry* **4**, 330-349.
- Borodin, L.S & Barinskii, R.L (1961):** Rare earth assemblages in pyrochlores from alkalic ultrabasic massifs and carbonatites; *Geochemistry* **10**, 517-524.
- Borodin, L.S, Lapin, A.V & Kharchenkov, A.G (1973):** Redkometal'nye kamafority. Formatsiya apatit-forsterit-magnetitovykh porod b schelочно-ultraosnovnykh i karbonatitovykh massivakh. *Moscow: Nauka. (In Russian)*.
- Borodin, L.S. & Pavlenko, A.S. (1974):** The role of metasomatic processes in the formation of alkaline rocks. In: H.Sørensen (Ed). *The alkaline rocks*. John Wiley and Sons, 515-534.
- Bowden, P. (1985):** The geochemistry and mineralization of alkaline ring complexes in Africa (a review). *J Afr Earth Sci* **3**, 17-39.
- Bragg, Sir L, Claringbull, G.F & Taylor, W.H (1965):** Crystal structures of minerals. London: G.Bell and Sons.
- Braun, J.J., Pagel, M., Muller, J.P., Bilong, P., Michard, A. & Guillet, B. (1990):** Cerium anomalies in lateritic profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 597-605.
- Braun, J.J. (1987):** Adsorption comparée du cérium et du lanthane sur de la goethite ( $\alpha\text{FeOOH}$ ) et de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). D.E.A. de pétrologie. Univ. Nancy.
- Brimhall, G.H. & Crerar, D.A. (1987):** Ore fluids: magmatic to supergene, in *Thermodynamic Modeling of Geological Materials: Minerals, Fluids and Melts*. I.S.E. Carmichael and H.P. Eugster (eds). *Reviews in Mineralogy*, **17**, Mineralogical Society of America, Washington, DC, 235-321.
- Brögger, W.C. (1921):** Die Eruptivegesteine des Kristianiagebietes; IV. Das Fengebiet in Telemark, Norwegen. *Vidensk. Selsk. Skrifter*, 1, Math Naturo Kristiania, **9**.
- Brookins, D.G (1989):** Aqueous geochemistry of rare earth elements. In B.R. Lipin & G.A. McKay, Eds. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy*, **21**, 201-225.

- Buckley, H.A. & Woolley, A.R. (1990):** Carbonates of the magnesite-siderite series from four carbonatites complexes. *Mineralogical Magazine*, **54**, 413-418.
- Burt, D.M & London, D. (1982):** Subsolidus equilibria. In *Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook*, 8, 329-346.
- Burt, D.M (1989):** Compositional and phases relations among rare earth element minerals. In B.R. Lipin & G.A. McKay, Eds. *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements. Reviews in mineralogy*, **21**, 259-307.
- Butt, C.R.M. & Zeegers, H. (1992):** Handbook of Exploration Geochemistry, volume 4, regolith exploration geochemistry in tropical and subtropical terrains. Govett, G.J.S, Elsevier (Eds), 607 pp.
- Byrne, R.H. & Kim, K.H. (1990):** Rare earth element scavenging in seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 2645-2656.
- Cantrell, K.J. & Byrne, R.H. (1987):** Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 597-605.
- Capdecombe, L. & Orliac, M. (1967):** Sur les caractères chimiques et thermiques des phosphates alumineux de la région de Thiès (Sénégal). Colloque international sur les phosphates minéraux solides, Toulouse, 16-20 Mai 1967.
- Caruso, L & Simmons, G (1989):** Uranium and microcracks in a 1000-meter core, Redstone, New Hampshire. *Contrib. Mineral. Petrol*, **90**, 1-17.
- Castor, S.B (1991):** Rare Earth Deposits in the Southern Great Basin. *Geology and Ore Deposits of the Great Basin*, Geological Society of Nevada, Reno, 523-528.
- Dawson, J.B. (1962):** The geology of Oldoinyo Lengai. *Bulletin of Volcanology*, **24**, 349-387.
- Cerny, P, Goad, B.E, Hawthorne, F.C & Chapman, R (1986):** Fractionation trends of the Nb-and Ta-bearing oxide minerals in the Greer Lake pegmatitic granite and its pegmatite aureole, Southeastern Manitoba. *Amer. Mineral*, **71**, 501-517.
- Cerny, P. & Ercit, T.S. (1989):** Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. In P. Müller, P.Cerney and F.Saupe, Eds., *Lanthanides, tantalum and niobium*, 27-29. Springer-Verlag, Berlin.
- Chakoumakos, B.C (1984):** Systematics of the pyrochlore structure type, ideal  $A_2B_2X_6Y$ . *J. Solid State Chem.* **53**, 120-129.
- Chao, E.C.T, Minkin, J.A, Back, J.M, Okida, P.M, McKee, E.H, Tosdal, R.M, Tatsumoto, M, Junwen, W, Edwards, C.A, Yingzhen, R & Weijun, S (1989):** The H8 dolomite host rock of the Bayan Obo iron-niobium-rare earth element ore deposit of Inner Mongolia, China-origin, episodic mineralization, and implications. *U.S.Geol.Surv.Circular* 1035, B-10.
- Chelischev, N.F., & Mar'ina, N.A (1972):** The ion exchange properties of pyrochlore under supercritical conditions *Doklady of the Academy of Sciences U.S.S.R. Earth Sciences Section* **197**, 123-125. (Translated from *O ionoobmennyykh svoystvakh pirokhlora v nadkriticheskikh usloviyakh. Doklady Akademii Nauk SSSR* 1971, **197**, 682-685).
- Clark, A.M (1984):** Mineralogy of the rare-earth elements. In: P.Henderson (ed), *Rare Earth Element Geochemistry*. Elsevier, Amsterdam, 33-62.
- Condie, K.C (1993):** Chemical composition and evolution of the upper continental crust; contrasting results from surface samples and shales. *Chem. Geol* , **104**, pp 1-37.
- Cossy, C, Helm, L & Merbach, A.E (1987):** Water exchange kinetics on lanthanide (III) ions: a variable temperature and pressure  $^{17}\text{O}$  NMR study. *Inorg. Chem. Acta*, **139**, 147-149.
- Costa, M.L, Fonseca, L.R., Angelica, R.S., Lemos, V.P. & Lemos, R.C. (1991):** Geochemical Exploration of the Maicuru Alkaline-Ultramafic-Carbonatite Complex Northern Brazil. *Journal of Geochemical Exploration*, Vol 40, 193-204.



- Cramer, J.J. & Nesbitt, H.W. (1983):** Mass-balance relations and trace-element mobility during continental weathering of various igneous rocks. *Sci.Géol., Mém., Strasbourg* **73**, 63-73.
- Crerar, D.A., Wood, S.A., Brantley, S.L. & Bocarsly, A. (1985):** Chemical controls on the solubility of ore-forming minerals in hydrothermal solutions. *Can. Mineral.*, **23**, 33-352.
- Cullers, R.L. & Medaris, G. (1977):** Rare earth elements in carbonatite and cogenitic alkaline rocks: examples from Seabrook Lake and Callander Bay, Ontario. *Contrib Mineral Petrol* **65**, 143-153.
- Currie, K.L (1985):** An Unusual Peralkaline Granite near Lac Brisson, Quebec-Labrador. Current Research, Part A, Geological Survey of Canada **Paper 85-1A**, 73-80.
- Dal Negro, A. & Ungaretti, L. (1971):** Refinement of the crystal structure of aragonite. *Am. Mineral*, **56**, 768-772.
- Dal Negro, A., Rossi, G. & Tazzoli, V. (1975):** The crystal structure of Ancylyte,  $(RE)_x(Ca,Sr)_{2-x}(CO_3)_2(OH)_x(2-x)H_2O$ . *Am. Mineral*, **60**, 280-284.
- Dawson, J.B (1962):** Sodium carbonate lavas from Oldoinyo Lengai, Tanganyika. *Nature* **195**, 1075-1076.
- Deans, T (1966):** Economic Geology of African Carbonatites. Carbonatites, O.F Tuttle & J. Gittins, eds, Wiley Interscience, New York, 385-413.
- Deer, W.A, Howie, R.A & Zussman, J (1962):** Rock-forming Minerals: Non-silicates. Longman, London, 337-346.
- Denaeyer, M E (1957):** Résultats préliminaires d'une mission volcanologique au Congo Belge. *Bull. Inst. R. Col. Belg.*, t **III**.
- De Villiers, J.P.R. (1971):** Crystal structure of aragonite, strontianite, and witherite. *Am. Mineral*. **56**, 758-767.
- Donnay, G & Donnay, J.D.H (1953):** The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. *Amer.Mineral*, **38**, 932-963.
- Drew, L.J, Meng, Q & Sun, W (1990):** The Bayan Obo Iron-Rare Earth-Niobium Deposits, Inner Mongolia, China, *Lithos*, Vol **26**, 43-65.
- Du Bois, C.G.B, Furst, J., Guest, N.J. & Jennings, D.J (1963):** Fresh natrocarbonatite lava from Oldoinyo Lengai. *nature* **197**, 445-446.
- Duddy, I.R. (1980):** Redistribution and fractionation of rare earth and other elements in a weathering profile. *Chem. Geol.* **30**, 363-381.
- Dumonceau, J., Bigot, S., Treuil, M., Faucherre, J & Fromage, F. (1979):** Détermination des constantes de formation des tétracarbonatolanthanides (III) - Note rectificative. *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C*, 288-415.
- Duncan, R.K.(1988):** Discovery of the Mount Weld carbonatite, in research and development for the mineral industry, conference proceedings, western Australian School of Mines, Kalgoorlie, 86-93.
- Duncan, R.K. & Willett, G.C. (1990):** Mount Weld carbonatite, in *Geology of Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea* (ed.F.E.Hughes). The Australasian Institution of Mining and Metallurgy, Melbourne, 591-597.
- Dutrizac, J.E. & Jambor, J.L. (1984):** Formation and characterization of argentojarosite and plumbojarosite and their relevance to metallurgical processing. *Proc. Second Int. Congress on Applied Mineralogy in the Minerals Industry* (W.C. Park, D.M. Hausen & R.D. Hagni, eds.). The Metallurgical Society of AIME, Los Angeles, California, 22-25.
- Earnest, C.M. (1988):** Compositional analysis by thermogravimetry. *ASTM Spec Tech Publ*, **997**, Philadelphia.
- Eby, G.N (1975):** Abundance and distribution of the rare earth elements and yttrium in the rocks and minerals of the Oka carbonatite complex, Quebec. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **39**, 597-620.

- Eckermann, H., von. (1948):** Tha alkaline district of Alnø Island. Sv. Geol. Undersök Ser. Ca., **36**, 9-176.
- Eggler, D.H. (1978):** The effect of CO<sub>2</sub> upon partial melting of peridotite in the system Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> to 35 Kbar with an analysis of melting in a peridotite-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> system. American Journal of Science **278**, 305-343.
- El ali, A. (1989):** Etude des roches carbonatées des réservoirs d'hydrocarbures par résonance paramagnétique électronique et cathodoluminescence. Thèse Paris VII, Paris, 190p.
- Elderfield, H & Greaves, M.J. (1982):** The rare earth elements in seawater. Nature, **296**, 214-219.
- Elderfield, H, Upstill-Goddard, R & Sholkovitz, E.R (1990):** The rare earth elements in rivers, estuaries and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. Geochim. Cosmochim. Acta **54**, 971-991.
- Elprince, A.M., Vanselow, A.P. & Spósito, G. (1980):** Heterovalent, ternary cation exchange equilibria: NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-Ba<sup>2+</sup>-La<sup>3+</sup> exchange on montmorillonite. Soil Sci. Soc. Am. J. **44**, 964-969.
- Entin, A.R., Yeremenko, G.Y. & Tyan, O.A. (1993):** Stages of alteration of primary pyrochlores. Transactions (Doklady) of the U.S.S.R. Academy of Sciences: Earth Sciences Sections, **320**, 1991, 236-239. ( Translated from O stadiynosti izmeneniya pervichnykh pirokholorov. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1991, **319**, 1218-1221).
- Ercit, T.S, Cerny, P & Hawthorne, F.C (1985):** Normal and inverse pyrochlore group minerals. Geol; assoc. Can. Mineral. Assoc. Can , Program Abstr. **10**, A17
- Ercit, T.S, Hawthorne, F.C. & Cerny, P (1994):** The structural chemistry of kalipyrochlore, a «hydropyrochlore». The Canadian Mineralogist **32**, 415-420.
- Erickson, R.L. & Blade, L.V. (1963):** Geochemistry and petrology of the alkalic igneous complex at Magnet Cove, Arkansas. U.S. Geological Survey, Professional Paper, **425**, 95p.
- Erdosh, G. (1979):** The Ontario carbonatite province and its phosphate potential. Econ. Geology., **74**, 331-338.
- Eskova, E., Zhabin, A. & Mukhitdinov, G. (1964):** Mineralogy and Geochemistry of the rare Elements of Vishnevygorsk. Izd. 'Nauka', 1-319.
- Evensen, N.M, Hamilton, P.J & O'Nions, R.K (1978):** Rare earth abundances in chondritic meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta **42**, 1199-1212.
- Ewart, A., Taylor, S.R. & Capp, A.C. (1968):** Geochemistry of the pantellerites of Mayor Island, New Zealand. Contr. Mineral. Petrology, **17**, 116-140.
- Ferguson, J., Mc IVER, J.R. & Danchin, R.V. (1974):** Fenitisation associated with the alkaline carbonatite complex of Ebembe, South-West Africa. Trans. Geological Society of South Africa, **78**, 111-121.
- Ferri, D., Grenthe, I., Hietanen, S. & Salvatore, F. (1983):** Studies on metal carbonate equilibria, 5. The cerium (III) carbonate complexes in aqueous perchlorate media. Acta Chem. Scand., Ser. A, **37**, 359-365.
- Filipek, L.H., Chao, T.T. & Carpenter, R.H. (1981):** Factors affecting the partitioning of Cu, Zn, and Pb in boulder coatings and stream sediments in the vicinity of a polymetallic sulfide deposit. Chem. Geol. **33**, 45-64.
- Filippelli, GM., Delaney, M.L. (1993):** The effects of manganese (II) and iron (II) on the cathodoluminescence signal in synthetic apatite. Jpournal of Sedimentary Petrology, **63**, 167-173.
- Fleischer, M. (1965):** Some aspects of the geochemistry of yttrium and the lanthanides. Geochimica et Cosmochimica Acta, **29**, 521-530.
- Fleischer, M. & Altschuler, Z.S.(1969):** The relationship of the rare-earth composition of minerals to geological environment. Geochimica et Cosmochimica Acta, **33**, 725-732.

- Fleischer, M.(1978):** Relative proportions of lanthanides in minerals of the bastnaesite group. *Can.Mineral*, **16**, 361-363.
- Fleischer, M. & Altschuler, Z.S.(1982):** The lanthanides and yttrium in minerals of the apatite group: a review. U.S. Geological Survey Open File Report 82-783.
- Fleischer, M. & Altschuler, Z.S.(1986):** The lanthanides and yttrium in minerals of the apatite group: an analysis of the available data; *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Monatshefte*, 467-480.
- Fleischer, M. (1995):** Glossary of minerals species. *Miner. Rec.*, Tucson. 280p.
- Flicoteaux, R. & Lucas, J.(1984):** Weathering of phosphate minerals, in *Phosphate minerals*, Nriagu, J.O & Moore, P.B., ed., Springer Verlag, 292-317.
- Flohr, M.J.K. (1994):** Titanium, vanadium and niobium mineralization and alkali metasomatism from the Magnet Cove Complex, Arkansas. *Economic Geology*, **89**,105-130.
- Fortin, P; (1989):** Mobilisation, fractionnement et accumulation des terres rares lors de l'altération latéritique de sédiments argilo-sableux du bassin de Curitiba (Brésil). Thèse. *Mém. Sci. de la Terre n°10*, ENSMP, 186p.
- Freestone, I.C. & Hamilton, D.L. (1980):** The role of liquid immiscibility in the genesis of carbonatites - an experimental study. *Contrib Mineral Petrol*, **73**, 103-117.
- Fron del, C. & Marvin, V.B. (1959):** Cerianite, CeO<sub>2</sub>, from Poços de Caldas, Brazil. *Am. Mineral*. **44**, 882-884.
- Gass, I.G. (1970):** Tectonic and magmatic evolution of the Afro-Arabian dome. In: T.N. Clifford et I.G. Gass (Eds), *African magmatism and tectonism*, Oliver and Boyd, Edinburgh, 285-300.
- Gaidukova, V.S.Sb. (1960):** in *Geology of deposits of rare elements*, **10**.
- Gaspérin, M (1960):** Contribution à l'étude de quelques oxydes doubles que forme le tantale avec l'étain, l'uranium et le calcium. *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr* **83**, 1-21.
- Gerasimovsky, V.I & Balashov, U.A.(1968):** Some problems of the geochemistry of the rare earths in the Ilímaussaq alkaline massif. *Geokhimiya*, **5**, 523-538.
- Gerasimovsky, V.I (1979):** Trace elements in selected groups of alkaline rocks. In *The Alkaline Rocks*. Ed by H.Sørensen (1979), 402-412.
- Gieré, R.(1986):** Zirconolite, allanite and hoesbomite in a marble skarn from the Bergell contact aureole: implications for mobility of Ti, Zr and REE. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **93**, 459-470.
- Gieré, R.(1990):** Hydrothermal mobility of Ti, Zr and REE: examples from Bergell and Adamello contact aureoles (Italy). *Terra Nova*, **2**, 60-67.
- Gieré, R. & Williams, C.T (1992):** REE-bearing minerals in a Ti-rich vein from the Adamello contact aureoles (Italy). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **112**, 83-100.
- Gieré, R (1996):** Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. in *Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. (A.P Jones, F. Wall & C.T Williams, ed ). London, 105-150.
- Gittins, J (1986):** Genesis and evolution of carbonatite magma. *Geol Assoc Can Joint Annu Meet*, Ottawa 1986, 11-13.
- Gittins, J (1989):** The origin and evolution of carbonatite magmas. In *Carbonatites genesis and evolution*. (Ed) by Keith Bell 1989, 580-600.
- Goreaud, M & Raveau, B (1980):** Alunite and crandallite: a structure derived from that of pyrochlore. *Am.Mineral*, **65**, 953-956.
- Gorzhevskaya, S.A & Sidorenko, G.A. (1962):** Phases obtained by heating minerals with pyrochlore structure and the relation of these phases to the chemical composition of the original minerals. *Geokhimiya* **9**, 794-799.
- Graham, A.R. (1955):** Cerianite, CeO<sub>2</sub>, a new rare earth oxide mineral. *Am. Mineral*. **40**, 560-564.

- Gramaccioli, C.M (1977):** Rare earth minerals in the alpine and subalpine region. *Mineral.Record*, **8**, 287-293.
- Grandjean, P (1989):** Les terres rares et la composition isotopique du néodyme dans les phosphates biogènes: traceurs des processus paléo-océanographique et sédimentaires. Thèse INPL, Nancy.
- Griffiths, S.J.(1984):** Review of Placer Deposits in Australia. In McKay, C., & Mousset-Jones, P., *Placer Exploration and Mining, A Short Course*, University of Nevada Division of Continuing Education, Reno, 265-307.
- Haack, U, Schnorrer-Köller, G & Lüders, V(1987):** Seltenerd-Mineralie aus hydrothermalen Gängen des Harzes, *Chem Erde*, **47**, 41-45.
- Hamilton , D.L , Freestone, I.C., Dawson, J.B. & Donaldson, C.H. (1979):** Origin of carbonatites by liquid immiscibility. *Nature (London)*, **279**, 408-410.
- Hamilton , D.L & Bedson , P (1986):** Carbonatites by liquid immiscibility. *Joint Annu Meet GAC, CGU, Ottawa* 11:17.
- Hamilton , D.L & Bedson , P & Esson, J (1989):** The behaviour of trace elements in the evolution of carbonatites. In *Carbonatite: Genesis and evolution* (K.Bell, ed ). Unwin Hyman, London, 405-427.
- Harris, P.M. (1965):** Pandaite from the Mrima Hill niobium deposit (Kenya). *Mineralogical Magazine*, **35**, 277-290.
- Haskin, L.A., Frey, F.A., Schmit, R.A. & Smith, R.H. (1966):** Meteoritic, solar and terrestrial rare-earth distributions. *Phys. Chem. Earth*, **7**, 167-321.
- Heide, K. (1982):** Dynamische thermische Analysenmethoden. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig.
- Heinrich, E.W. (1966):** The geology of carbonatites. Chicago: Rand McNally and Cie, 555p.
- Heinrich, E.W.(1969):** Niobium. In Wedepohl KH (ed). *Handbook of geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York, **II**: 41 D.
- Heinrich, E.W. (1980):** The geology of carbonatites. R.E Krieger Publishing Company, Huntington, New York.
- Hendersen, P (1996):** The rare earth elements: introduction and review. in *Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. (A.P Jones, F. Wall & C.T Williams, ed ). London, ppl-19.
- Hendricks, S.B (1937):** The crystal structure of alunite and the jarosites. *Am.Mineral*, **22**, 773-784.
- Herz, N. (1977):** Timing of spreading in the South Atlantic: information from Brazilian alkalic rocks. *Geological Society of America Bulletin*, **88**, 101-112.
- Hinchey, S.& Cobble, J.W.(1970):** Standard-state entropies for the aqueous trivalent lanthanide and yttrium ions. *Inorg. Chem* , **9**, 917-921.
- Hogarth, D.D (1977):** Classification and nomenclature of the pyrochlore group. *Am. Mineral*. **62**, 403-410.
- Hogarth, D.D (1989):** Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In *Carbonatite: Genesis and evolution* (K.Bell, ed ). Unwin Hyman, London, 105-148.
- Humphris, S. (1984):** The mobility of the rare earth elements in the crust. In *Rare Earth Geochemistry. Developments in Geochemistry 2* . P. Henderson (ed). Elsevier, Amsterdam, 317-342.
- Jaffe, H.W & Selchow, D.H (1960):** Mineralogy of the Araxá columbite deposit. Union Carbide Ore Co.Research Report 4, Tuxedo, NY.
- Jäger, E., Niggli, E., & vander Veen, A.H. (1959):** A hydrated barium-strontium pyrochlore in a biotite rock from Panda Hill, Tanganyika. *Mineralogical Magazine*, **32**, 10-25.
- James, T.C & McKie, D (1958):** The alteration of pyrochlore to columbite in carbonatites in Tanganyika. *Mineral.Mag.* **31**, 889-900.

- James, T.C (1966):** The carbonatites of Tanganika: A phase of continental-type volcanism. Unpublished Ph.D.thesis, Imperial College, London.
- Johansson, G & Wakita, H (1985):** X-ray investigation of the coordination and complex formation of lanthanoid ions in aqueous perchlorate and selenate solutions. *Inorg. Chem*, **24**, 3047-3052.
- Johnson, R.L. (1961):** The geology of the Dorowa and Shawa carbonatite complexes, Southern Rhodesia. *Proceedings of the Geological Society of South Africa* **64**, 101-145.
- Issa Filho, A, Lima, P.R.A & Souza, O.M (1984):** Aspects of the Geology of the Barreiro Carbonatite Complex, Araxa, MG, Brazil. In *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração, Carbonatitic Complexes of Brazil: Geology*, Sao Paulo, 21-44.
- Kampunzu, A.B (1981):** Le magmatisme du massif de Kahuzi (Kivu, Zaïre). Structure, pétrologie, signification et implication géodynamique. Thèse de Doctorat, UNAZA, Campus de Lubumbashi, Fac. Sci. Geol., 378 p.
- Kampunzu, A.B, R.T. Lubala, M.N Makutu, J-P.H. Caron, G. Rocci & P.J. Vellutini (1985):** Les complexes alcalins de la région interlacustre à l'est du Zaïre et au Burundi: un exemple de massifs anorogéniques de relaxation. *Journal of African Earth Sciences*, **Vol. 3**, N°. 1/2, 151-167.
- Kapustin, Yu.L. (1980):** Mineralogy of carbonatites, D.K. Biswa (trans). Smithsonian Institution and National Science Foundation, Washington, DC, by Amerind Publishing Co. Pvt. Ltd, New Delhi: Amerind. India, 259 pp.
- Kapustin, Yu.L. (1982):** Geochemistry of strontium and barium in carbonatites. *Geochemistry International* **19**, (2), 38-48.
- Keidel, F.A, Montgomery, A, Wolfe, C.W & Christian, R.P (1971):** Calcian ancylite from Pennsylvania: New data. *Mineral. Record*, **2**, 18-25.
- Kinniburgh, D.G., Jackson, M.L. & Syers, J.K. (1976):** Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous oxide gel of iron and aluminium. *Soil Sci. Soc. Am.J.* **40**, 796-799.
- Kinniburgh, D.G. & Jackson, M.L. (1981):** Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In *Adsorption of inorganics at solid liquid interface*. (éd. Anderson, M.A. & RUBIN, A.J.), Ann Arbor Sci. Publ., Michigan, 353p.
- Knutson, C., Peacor, D.R. & Kelly, W.C (1985):** Luminescence, color and fission track zoning in apatite crystals of the Panasqueira-ratun -tungsten deposit, Beira-Baixa, Portugal. *Am. mineral.*, **70**, 829-837.
- Koeppenkastrup, D. & De Carlo, E.H. (1992):** Sorption of rare-earth elements from seawater onto synthetic mineral particles: An experimental approach. *Chem. Geol.*, **95**, 251-263.
- Kolaric, Z. & Kourim, V. (1961):** Sorption Radioaktiver Isotopen an Niederschlägen. IV- Sorption des Yttriums an Eisen (III)-Hydroxy. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **26**, 1082-1091.
- Kovalenko, V.I, Antipin, V.S, Vladykin, N.V, Smirnova, Ye.V, & Balashov, Yu.A (1982):** Rare -earth distribution coefficients in apatite and behaviour in magmatic processus. *Geochemistry International* **19**, (1), 171-183.
- Krivokoneva, G.K. & Sidorenko, G.A. (1971):** The essence of the metamict transformation in pyrochlores. *Geochemistry International*, **8**, 113-122.
- Kukharenko, A. A., Orlova, M.P., Bulak, A.G., Bagdasarov, E.A., Rimskaya-Korsakova, O.M., Nephedov, E.I., Ilyinsky, G.A., Sergeev, A.S. & Abakumova, N.B.(1965):** Caledonian Complex of Ultrabasic Alkaline Rocks and Carbonatites of the Kola peninsula and N. Karelia. *Izd. 'Nedra'*, 1-772.
- Kulp, J.L., Volchok, H.L & Holland, H.D. (1952):** Age from metamict minerals. *Amer. Mineral.* **37**, 709-718.

- Kuz'menko, M.V. (1984):** Aspects of the systematics and typical chemistry of tantaloniobates of the pyrochlore group. In *Tipokhimizm Mineralov Granitnykh Pegmatitov*, M.V.Kuz'menko (ed), 5-32. Moscow: IMGRE.
- Landuyt, J.Van & Amelinckx, S (1975):** Multiple beam direct lattice imaging of new mixed-layer compounds of the bastnaesite-synchisite series. *Amer.Mineral*, **60**, 351-358.
- Lapin, V.A., Malyshev, A.A., Ploshko, V.V., Cherepivskaya, G.Ye.(1988):** Strontiopyrochlore from lateritic weathered mantle of carbonatite. Transactions (Doklady) of the U.S.S.R. Academy of Sciences: Earth Science Sections, **290**, 188-192. (Translated from Strontsiopirokhlor iz lateritnykh kor vyvetrivaniya karbonatitov. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1986, **290**, 1212-1217).
- Lapin, V.A. (1989):** Typomorphism and genesis of strontiopyrochlore and bariopyrochlore. Transactions (Doklady) of the U.S.S.R. Academy of Sciences: Earth Science Sections, **296**, 151-155. (Translated from: Tipomorfizm i genezis strontio- i bariopirokhlorov. Doklady Akademii Nauk SSSR, 1987, Vol. **296**, **6**, 1453-1457).
- Lapin, V.A.& Kulikova (1989):** Alteration processes in pyrochlore and their products in weathering crusts of carbonatites. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **118**, 41-49.
- Larsen, L.M., Rex, D.C. & Secher, K. (1983):** The age of carbonatites, kimberlites and lamprophyres from southern West Greenland: recurrent alkaline magmatism during 2500 million years. *Lithos*, **16**, 215-221.
- Laval, M., Johan, V. & Tourlière, B. (1988):** La carbonatite de Mabounié: exemple de formation d'un gîte résiduel à pyrochlore. *Chronique de la recherche minière*, **491**, 125-136.
- Le Bas, M.J. (1977):** Carbonatite-nepheline volcanism. John Wiley and Sons. 347p.
- Le Bas, M.J. (1977):** Diversification of carbonatite, In *Carbonatites genesis and evolution*. (Ed) by Keith Bell 1989, 428-445.
- Le Bas, M.J & Handley, C.D (1979):** Variation in apatite composition in ijolitic and carbonatitic igneous rocks. *Nature* **279**, 54-56.
- Le Bas, M.J. (1989):** Diversification of carbonatite. In *Carbonatites genesis and evolution*. (Ed) by Keith Bell 1989, 428-447.
- Lehmann, B, Nakai, S, Höhndorf, A, Brinckmann, J, Dulski, P, Hein, U & Masuda, A (1994):** REE mineralisation at Gakara, Burundi: evidence for anomalous upper mantle in the western Rift Valley. *Gochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 985-992.
- Le Maitre, R.W., Bateman, P., Dudek, A. et al. (1989):** A classification of Igneous Rocks and Glossary of Terms. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 193pp.
- Levinson, A.A (1966):** A system of nomenclature for rare earth-minerals. *Am. Mineral*, **51**, 152-158.
- Lin, T.S, Hung, W.H & Shih, C.M (1973):** Ceruranpyrochlore - a new variety of pyrochlore. *Geochimica* **1**, (1), 39-45.
- Lindqvist, K & Rehtijärvi, P. (1979):** Pyrochlore from the Sokli carbonatite complex, Northern Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland* **51**, 81-93.
- Lissiman, J.C & Oxenford, R.J (1975):** Eneabba rutile-Zircon-ilmenite sand deposit, WA. *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea, I: Metals*, Australasian Inst of Mining and Metallurgy Monogram, **Ser 5**, 1062-1070.
- Lottermoser, B.G. & England, B.M. (1988):** Compositional variation in pyrochlores from the Mt Weld Carbonatite laterite, Western Australia. *Mineralogy and Petrology*, **38**, 37-51.
- Lottermoser, B.G, (1988):** Supergene, Secondary Monazite from the Mt Welt Carbonatite Laterite, Western Australia. *Neues Jahrbuch Mineralogie*, **H2**, 67-70.
- Lottermoser, B.G, (1990):** Rare-earth element mineralisation within the Mt. Weld carbonatite laterite, Western Australia. *Lithos*, **24**, 151-167.

- Lottermoser, B.G. (1991):** Rare element resources and exploration in Australia. *Austr. Inst. Mining Metall. Proc.*, **2**, 49-56.
- Loubet, M, Bernat, M, Javoy, M & Allègre, J.C (1972):** Rare earth contents in carbonatites. *Earth and Planetary Science Letters* **14**, 226-232.
- Loureiro, F.L & Tavares, J.R (1983):** Duas novas ocorrências de carbonatitos: Mato Preto e Barra do Itapirapuã. *Revista Brasileira de Geociencias*, **13**, 7-11.
- Lubala, R.T, A.B Kampunzu & Makutu, M.N (1985):** Un inventaire des complexes anorogéniques du Burundi, du Ruanda et du Zaïre. *Journal of African Earth Sciences*, **Vol. 3**, N° 1/2, 169-174.
- Lucas, J., Flicoteaux, R., Nathan, Y., Prévot, L. & Shahar, Y. (1980):** Different aspects of phosphorite weathering, *SEPM Spec. Publ.*, **29**, 41-51.
- Lumpkin, G.R & Ewing, R.C (1985):** Natural pyrochlores: analogues for actinide host phases in radioactive waste forms. In C.M. Jantzen, J.A Stone and R.C. Ewing, Eds. ,Scientific basis for nuclear waste management VIII, Materials Research Society Symposium Proceedings, **Vol. 44**, 647-657. Materials Research Society, Pittsburgh.
- Lumpkin, G.R., Chakoumakos, B.C & Ewing, R.C (1986):** Mineralogy and radiation effects of microlite from the Harding pegmatite, Taos Country, New Mexico. *Am.Mineral.* **71**, 569-588.
- Lumpkin, G.R (1989):** Alpha-decay damage, geochemical alteration, and crystal chemistry of pyrochlore group minerals. Ph.D. Dissertation, University of New Mexico, Albuquerque.
- Lumpkin, G.R & Ewing, R.C (1995):** Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup. *Am. Mineral* **80**, 732-743.
- Lundqvist, R. (1982):** Hydrophilic complexes of the actinides, I. Carbonates of trivalent americium and europium. *Acta Chem. Scand. A*, **36**, 741-750.
- Mackenzie, R.C. (1972):** Differential thermal analysis, Vol 1. Fundamental aspects and Vol 2 Applications. Acad Press New York.
- Maravic, H.V & Morteani, G.(1980):** Petrology and geochemistry of the carbonatite and syenite complex of Lueshe (N.E. Zaïre). *Lithos*, **13**, 159-170.
- Maravic, H.V(1983):** Geochemische und petrographische Untersuchungen zur Genese des Nb-führenden Karbonatit/Cancrinitsyenitcomplexes von Lueshe, Kivu/NE Zaïre. Thesis Techn. Universität Berlin, 330p.
- Maravic, H.V, Morteani, G & Roethe, G (1989):** The cancrinite-syenite/carbonatite complex of Lueshe, Kivu/NE-Zaïre: petrographic and geochemical studies and its economic significance. *Journal of African Earth Sciences*, **Vol 9**, N° 2, 341-355.
- Marker, A., Friedrich, G., Carvalho, A & Melfi, A. (1991):** Control of the distribution of Mn, Co, Zn, Zr, Ti and REE's during the evolution of the lateritic covers above ultramafic complexes. *J of Geoch. Expl.*, **40**, 361-383.
- Mariano, A.N & Ring, P.J.(1975):** Europium-activated cathodoluminescence in minerals. *Geochim. Cosmochimq. Acta*, **39**, 649-660.
- Mariano, A.N (1978):** The application of cathodoluminescence for carbonatite exploration and characterization. -Proceedings of the First international Symposium on Carbonatites, Pcos de Caldas, M.G., Brézil, 39-57.
- Mariano, A.N (1981):** Carbonatite exploration report on the Muri Mountain Region, Guyana. Report to the United Nations Revolving Fund for Natural Ressources Exploration.
- Mariano, A.N (1988):** Some further geologic applications of Cathodoluminescence. In : D.J. Marshall, ed. *An Introduction to Geological Applications of Cathodoluminescence*, Chapter 8. Unwin Hyman, London.
- Mariano, A.N (1989a):** Nature of economic mineralization in carbonatites and related rocks. In *Carbonatite: Genesis and evolution* (K.Bell, ed ). Unwin Hyman, London, 149-176.

- Mariano, A.N (1989b):** Economic Geology of Rare Earth Elements. *Reviews in Mineralogy*, B.R Lipin & MvKay, eds, Mineralogical Society of America, **Vol 21**, 309-337.
- Marshall, D.J. (1988):** Cathodoluminescence of geological materials. Unwin Hyman, Londres, 146p.
- May, A., Sjöberg, J.J. & Baglin, E.G. (1973):** Synthetic argenobarosite: physical properties and thermal behavior. *Am. Mineral.* **58**, 936-941.
- Mc Kie, D. (1962):** Goyazite and Florencite from two African carbonatites. *Mineralogical Mag.* **33**, 281-297.
- Mc Kie, D. (1966):** Fenitization. In: O.F. Tuttle et J. Gittins (Eds), *Carbonatites*, 261-294. Interscience Publishers, London.
- McLaughlin, R.M & Mitchell, R.H (1989):** Rare metal mineralization in the Coldwell Alkaline complex, northwestern Ontario. *Geol.Assoc. Canada-Mineral. Assoc. Canada Ann. Mtg, Program with Abstracts*, A1.
- Meen, J.K (1990):** Negative Ce anomalies in Archean amphibolites and Laramide granitoids, southwestern Montana, USA. *Chem.Geol* **81**, 191-207.
- Meintzer, R.E & Mitchell, R.S. (1988):** The epigenetic alteration of allanite. *Can. Miner.*, **26**, 945-955.
- Melfi, A.J., Figueiredo, A.M., Kronberg, B.I., Doherty, W.D. & Marques, L.S. (1990):** REE mobilities during incipient weathering of volcanic rocks of the Parana Basin, Brazil. (Abs.). *Chem. Geol.* **84**, 375-376.
- Metz, M.C & al (1985):** Geology and Geochemistry of the Snowbird Deposit, Mineral County, Montana, *Economic Geology*, **80**, 394-409.
- Meyer, A & Bethune, P (1960):** The Lueshe Carbonatite (Kivu, Belgian Congo). International geological congress, **XXI**, session, Norden 1960, Copenhagen.
- Mian, I. (1987):** Mineralogy and petrology of the carbonatites, syenites and fenites of the North West Frontier Province, Pakistan. Ph.D. thesis, University of Leicester, Leicester.
- Miller, R.R (1988):** Yttrium (Y) and Other Rare Metals (Be, Nb, REE, Ta, Zr) in Labrador, Current Research (1988), Newfoundland Department of Mines, Mineral Development Division, **Report 88-1**, 229-245.
- Mitchell, R.H. & Brunfelt, A.O. (1975):** Rare Earth Element geochemistry of the Fen alkaline complex, Norway. *Contrib Mineral Petrol* **52**, 247-259.
- Mitchell, R.S., Swanson, S.M. & Crowley, J.K. (1976):** Mineralogy of a deeply-weathered perrierite-bearing pegmatite, Bedford County, Virginia. *Southeast. Geol.*, **18**, 37-47.
- Miyawaki, R. & Nakai, I. (1987):** Crystal structures of rare-earth minerals. *Rare Earths (Kidouri)*, **11**, 1-133.
- Möller, P, Morteani, G & Schley, F (1980):** Discussion of REE distribution patterns of carbonatites and alkaline rocks. *Lithos* **13**, 171-179.
- Möller, P (1989):** REE(Y), Nb, and Ta Enrichment in Pegmatites and Carbonatite-Alkaline Rock Complexes. Lanthanides, Tantalum and Niobium. P.Möller, P.Cerny and F. Saupé (Eds); Springer-Verlag Berlin Heidelberg 1989.
- Montel, J.M, Veschambre, M & Nicollet, C (1994):** Datation de la monazite à la microsonde électronique. *C.R.Acad. Sci. Paris*, t 318, série II, 1489-1495.
- Morteani, G. & Preinfalk, C. (1993):** The laterites of Araxá and Catalão, Brazil: an example of REE enrichment during lateritization of alkaline rocks. *Abst. Suppl. 3 to Terra Nova*, **5**, 35.
- Morteani, G. & Preinfalk, C. (1996):** REE distribution and REE carriers in laterites formed on the alkaline complexes of Araxá and Catalão (Brazil) in *Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. (A.P Jones, F. Wall & C.T Williams, ed ). London, 227-255.
- Murphy, J.B. & Hynes, A.J. (1986):** Contrasting secondary mobility of Ti, P, Zr, Nb and Y in two metabasaltic suites in the Appalachians. *Can. J. Earth Sci.* **23**, 1138-1144.



- Nakamoto, K. (1978):** Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd edition. John Wiley & Sons, New York.
- Nancollas, G.H. (1970):** The thermodynamics of metal complex and ion-pair formation. *Coord. Chem. Rev.*, **5**, 379-415.
- Nash, W.P.(1972):** Mineralogy and petrology of the Iron Hill carbonatite complex, Colorado. *Bull. Geol. Soc. Am.* **83**, 1361-1382.
- Nash, W.P.(1984):** Phosphate minerals in terrestrial igneous and metamorphic rocks. In Nriagu J.O. & Moore P.B. (Eds). *Phosphate Minerals*, 215-241, Springer-Verlag, New York.
- Nasraoui, M., Bilal, E., Garcia, D., Gruffat, J.J, Guy, B. & Moutte, J. (1993):** Applied Mineralogy of pyrochlore and related minerals in the weathering zones of the niobium deposits of the Lueshe and the Bingo carbonatites, Zaïre. 5th six monthly CEE report, 27 pp.
- Neary, C.R & Highley, D.E (1984):** The economic importance of the rare earth elements. In: P.Henderson (ed), *Rare Earth Element Geochemistry*, Ellsevier, New York, 423-466.
- Nesbit, H.W. (1979):** Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a graniodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- Neumann, H. & Nilssen, B. (1968):** Tombarthite, a new mineral from Hogetveit, Evje, South Norway. *Lithos* **1**, 113-123.
- Ngwenya, B.T (1994):** Hydrothermal rare earth mineralisation in carbonatites of the Tundulu complex, Malawi: processes at the fluid/rock interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2061-2072.
- Ni, Y & Mariano, A.N (1993):** The atomic arrangement of bastnaesite-(Ce), Ce(CO<sub>3</sub>)F, and structural elements of synchysite-(Ce), Röntgenite-(Ce), and Parisite-(Ce). *Amer.Mineral*, **78**, 415-418.
- Nickel, E.H & Mandarino, J.A (1987):** Procedures involving the I.M.A.commission on New Minerals and Mineral Names, and quidelines on mineral nomenclature. *Am. Mineral*, **72**, 1031-1042.
- Nesbit, H.W. (1979):** Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of graniodiorite. *Nature* **279**, 206-210.
- Nordstrom, D.K. (1982):** Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals. In *Acid Sulfate Weathering* (J.A. Kittrick, D.S. Fanning & L.R. Hoassaer, eds.). Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin (37-63).
- Notholt, A.J.G, Highley, D.E & Deans, T (1990):** Economic Minerals in Carbonatites and Associated Alkaline Igneous Rocks, Transactions, Institution of Mining and Metallurgy, Vol 99, B59-B80.
- Nriagu, J.O. & Moore, P.B. (1984):** *Phosphate Minerals*. Springer, Ed. 442p.
- O'Driscoll, M (1988):** Rare Earths- Enter the Dragon, *Industrial Linerals*, Vol **254**, 21-54.
- Ohnenstetter, D & Piantone, P (1992):** Pyrochlore-group minerals in the Beauvoir peraluminous leucogranite, Massif Central, France. *Can. Mineral.* **30**, 771-784.
- Pabst, A (1947):**Some computations on svanbergite, woodhousiete and alunite. *Am.Mineral*, **32**, 16-30.
- Orlandi, P, Pasero, M & Vezzalini, G (1990):** Calcio-ancylite, a new REE-carbonate from Baveno, Italy. *Eur. J. Mineral*, **2**, 413-418.
- Overstreet, W.C (1967):** The geologic occurrence of monazite. U.S. Geol. Surv.Prof. Paper 530,327.
- Palache, C, Berman, H & Frondel, C (1951):** Dana's System of Mineralogy, Seventh Edition, Vol II, Wiley, New York.
- Palilla, F.C.& O'Reilly, B.E. (1968):** Alkaline earth halophosphate phosphors activated by divalent europium. *Electrochemical Society Journal: Solide State Science*, **115**, 10, 1076-1081.

- Palmer, M.R & Elderfield, H. (1985):** Variations in the Nd isotopic composition of foraminifera from Atlantic Ocean sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **73**, 285-298.
- Pan, Y, Fleet, M.E & Barnett, R.L (1994):** Rare earth mineralogy and geochemistry of the Mattagami Lake volcanogenic massive sulfide deposit, Quebec. *Can. Mineral*, **32**, 133-147.
- Papunen, H & Lindsjö, O (1972):** Apatite, monazite and allanite; three rare earth minerals from Korsnäs, Finland. *Bull. Geol. Soc. Finland*, **44**, 123-129.
- Parker, R.L & Fleischer, M. (1968):** Geochemistry of niobium and tantalum. *U.S. Geol. Surv. Profess. Papers* **612** (1968).
- Patchett, P.J., Kouvo, O., Hedge, C.E. & Tatsumoto, M. (1981):** Evolution of continental crust and mantle, and mantle heterogeneity: evidence from Hf isotopes. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **78**, 279-297.
- Petruk, W. & Owens, D.R. (1975):** Electron microprobe analyses for pyrochlores from Oka, Quebec. *Canadian Mineralogist*, **13**, 282-285.
- Polezhaeva, L.I & Strel'nikova, L.A (1980):** Microprobe studies of pyrochlore as a source of new information on their typomorphism. In *Metody Izucheniya Sostava i Svoistv Mineralov i Gornyx Porod Kol'skogo Poluostrova*, I.V Bel'kov (ed), 92-98. Apatity (USSR): Akademii Nauk. (In Russian).
- Pozharitskaya, L.K & Samoylov, V.S (1972):** Petrologiya, Mineralogiya i Geokhimiya Karbonatitov Vostochnoi Sibiri, L.M. Salikov (ed). Moscow: Nauka. (In Russian).
- Portnov, A.M. & Gorobets, B.S. (1969):** Luminescence of apatite from different rock types. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **184**, 110-113.
- Powell, J.L, Hurley, P.M & Fairbairn, H.W (1966):** The strontium isotopic composition and origin of carbonatites. *Carbonatites*, O.F. Tuttle and J. Gittins, eds, Wiley, New York, 365-378.
- Puchelt, H & Emmermann, R ( 1976):** Bearing of rare earth patterns of apatites from igneous and metamorphic rocks. *Earth and Planetary Science Letters* **31**, 279-286.
- Pyatenko, Y.A (1959):** Some aspects of the chemical crystallography of the pyrochlore-group minerals. *J. Crystallogr. Acad.Sci. USSR* **4**, 184-186.
- Rahman, M.A (1980):** Betafite in carbonatite from Khyber Agency, N.W.F.P. Pakistan *Journal of Scientific Research* **32**, 5-8.
- Rao, V.K., Shahani, C.J. & Rao, C.L., (1970):** Studies on the phosphate complexes of actinium and lanthanum. *Radiochim. Acta*, **14**, 31-34.
- Recht, H.L & Ghassemi, M (1970):** Phosphate removal from wastewaters using lanthanum precipitation. Report for the federal Water Quality Adm. Dept . of the Interior Program # 17010 EFX.
- Reedman, J.H. (1984):** Ressources of phosphate, niobium, iron and other elements in residual soils over the Sukulu carbonatite complex, southern Ouganda. *Econ. Geology*, **79**, 716-724.
- Rémond, G., Cesbron, F., Chapoulie, R., Ohnenstetter, D., Roques-Carmes, C. & Schværer, M; (1992):** Cathodoluminescence applied to microcharacterization of mineral materials: a present status in experimentation and interpretation. *Scanning Microscopy*, **6**, 23-68.
- Rimskaya-Korsakova, O.M, Krasnova, N.I & Kopylova, L.N (1979):** Typochemism of apatites in the Kovdor complex deposit. *Mineralogiya i Geokhimiya* **6**, 58-70.
- Roaldset, E. (1974):** Lanthanide distributions in clays. *Bull. Group. Franç. Argiles* **26**, 201-209.
- Robinson, G.D. (1981):** Sequential chemical extractions and metal partitioning in hydrous Mn-Fe-oxide coatings: Reagent choice and substrate composition affect results. *Chem. Geol.* **47**, 97-112.
- Roeder, E (1984):** Fluid inclusions. *Mineral. Soc. Am. Spec. Vol*, **12**: 1-30.

- Roeder, P.L., Mac Arthur, D., Xin-Pei Ma & Palmer, G.R. (1987):** Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Amer. Mineral.*, **72**, 801-811.
- Rong Wang, W.F., Bradley, F & Steinfink, H (1965):** The crystal structure of alunite. *Acta. Crystallogr*, **18**, 249-252.
- Ronov, A.B., Balashov, Y.A. & Migdisov, A. (1967):** Geochemistry of rare earths in the sedimentary cycle. *Geochem. Int.* **4**, 1-17.
- Russel, H.D., Hiemstra, S.A. & Groeneveld, D. (1954):** The mineralogy and petrology of the carbonatite at Loolekop, eastern Transvaal. *Trans. Geol. Soc. South Africa*, **57**, 197-208.
- Safiannikoff, A (1959):** Un nouveau minéral de niobium, Académie Roy, Sc. Outre-Mer, Série V-6, Bruxelles, 1251-1255.
- Safiannikoff, A (1967):** Gisement de pyrochlore de Lueshe. *Soc. Géol. Belg., Ann.* **90**, B 4616B 486.
- Sage, R.P (1983):** Geology of the Prairie Lake carbonatite complex. Ontario Geological Survey, Open File Report 5412.
- Sage, R.P (1985):** Geology and carbonate-alkalic rock complexes of Ontario: Chipman Lake area, Districts of Thunder Bay and Cochrane. *Study. Ont. Geol. Surv.* **44**, 1-40.
- Samoylov, V.S & Kovalenko, V.I (1983):** Alkaline rocks and carbonatite complexes from Mongolia. Joint Soviet-Mongolian Scientific Exploration Geological Expedition. *Trudy* **35**.
- Sarp, H & Bertrand, J (1985):** Gysinite,  $Pb(Nd,La)(CO_3)_2(OH).H_2O$ , a new lead, rare-earth carbonate from Shinkolobwe, Shaba, Zaïre and its relationship to ancylite. *Amer Mineral*, Volume **70**, 1314-1317.
- Sasaki, K., Tsunekawa, M. & Konno, H. (1995):** Characterization of argenogjarosite formed from biologically oxidized  $Fe^{3+}$  ions. *The Canadian Mineralogist*, Vol. **33**, 1311-1319.
- Sawka, W.N., Banfield, J.F., Chappell, B.W. (1986):** A weathering-related origin of widespread monazite in S-type granites. *Geoch. Cosm. Acta.*, **50**, 171-175.
- Sawyer, J, Caro, P & Eyring, L (1973):** Hydroxy-carbonates of the lanthanide elements. *Revue de chimie minérale* **10**, 93-103.
- Schellmann, W. (1981):** Considerations on the definition and classification of laterites, in *Lateritization Processes, Proceedings of the International Seminar on Lateritization Processes*, December 1979, Trivandrum India, Oxford and IBH Publ. Comp., New Delhi, 1-10.
- Schellmann, W. (1983):** A new definition of laterite. *Natural Ressources and Development*, Hannover/Tübingen, **18**, 7-21.
- Schultze, D. (1969):** Differential thermoanalyse.- Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.
- Semenov, E.I (1963):** Mineralogiya Redkikh Zemel'. Moscow: Akademii Nauk. (In Russian).
- Semenov, E.I, Sorensen, H. & Katajeva, Z.T. (1968):** On the mineralogy of pyrochlore from the Ilimaussaq alkaline intrusion, south Greenland. *Medd. Gronland* **181**, Nr **7**, 9-24.
- Semenov, E.I (1958):** Relationship between composition of rare earths and structure of minerals. *Geokhimiya*, **5**, 574-586.
- Semenov, E.I & Barinskii, R.L (1958):** Characteristics of the composition of rare earths in minerals. *Geochim*, **4**, 398-419.
- Semenov, E.I (1974):** Economic mineralogy of alkaline rocks. In *alkaline rocks*, H.Sørensen (ed). New York: Wiley.
- Shannon, R.D (1976):** Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst. A* **32**, 751-767.
- Sherer, R.L (1990):** Pajarito Yttrium-Zirconium Deposit, Otero County, New Mexico, New Mexico Geology, New Mexico Bureau of Mines and Mineral Resources, Vol **12**, 21.
- Sinha, S.P & Möller, P. (1983):** On the trail of bastnaesite: a study of the ternary complex ( $MFCO_3$ ) of europium (III) using a fluorescence lifetime criterion. *J. Less-Common Met*, **93**, 238 (abstract).

- Singer, P.C. & Stumm, W. (1970):** Acid mine drainage: the rate-determining step. *Science* **167**, 1121-1123.
- Sipalo-Zuljevic, J. & Wolf, R.H.H. (1973):** Sorption of lanthanum (III), cobalt (II) and iodide ions at trace concentrations of ferric hydroxides. *Mikrochim. Acta*, 315-320.
- Sørensen, H. (1979):** The alkaline rocks. John Wiley and Sons. Wiley-Interscience, Great Britain. 611p.
- Sörum, H. (1955):** Contribution to the mineralogy of the Söv deposit. X-ray and thermal studies of the niobium minerals. *Kgl. Norske vid. Selskabs forhandl.* **28**, 23.
- Soubières, F., Melfi, A.J. & Autefage, F. (1990):** Geochemical behavior of rare earth elements in alterites of phosphate and titanium ore deposits in Tapira (Minas Gerais, Brazil): the importance of phosphates. *Chem. Geol.* **84**, 376-377.
- Spahiu, K., (1985):** Studies on metal carbonate equilibria, 11. Yttrium (III) carbonate complex formation in aqueous perchlorate media of various ionic strengths. *Acta Chem. Scand., Ser. A*, **39**, 33-45.
- Sposito, G. (1984):** The surface chemistry of soils. Oxford Univ. Press, New York, 229p.
- Staffan, H. & Landa-Cánovas, A. (1994):** Childrenite and millisite from Västana Iron Mine, Skåna, Sweden. *GFF* volume **116**, p92.
- Steinberg, M. & Courtois, C. (1976):** Le comportement des terres rares au cours de l'altération et ses conséquences. *Bull. Soc. Geol. France* **1**, 13-20.
- Stoch, L. (1991):** Internal thermal reactions of minerals. In *Thermal Analysis. Lecture Notes in Earth Sciences*, Werner Smykatz-Kloss Slade St.J. Warne, eds. Vol **38**, 118-133.
- Streckeisen, A. (1980):** Classification and nomenclature of volcanic rocks, lamprophyres, carbonatites, and melilitic rocks: recommendation and suggestions of the IUGS Subcommittee on the Systematics of Igneous Rocks. *Geology*, **7**, 331-335.
- Stumm, W. & Morgan, J.J. (1981):** Aquatic chemistry. an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters, 2<sup>e</sup> édition. Wiley Interscience, 780p.
- Styles, N.T. & Young, B.R. (1983):** Fluocerite and its alteration products from the Afu Hills, Nigeria. *Mineral. Mag.* **47**, 41-46.
- Subramanian, M.A., Aravamudan, G. & Subba Rao, G.V (1983):** Oxide pyrochlore - a review. *prog. Solid State Chem* **15**, 55-143.
- Sun, S.-s & McDonough, W.F (1989):** Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. In *Magmatism in the Ocean Basins*, Saunders, A.D & Norry, M.J (ed), Geological Society Special Publication **42**, 313-345.
- Tanaka, F & Yamashita, S (1984):** Luminescence life-times of aqueous europium chloride, nitrate, sulfate and perchlorate solutions - Studies on the nature of the inner coordination sphere of the europium (III) ion. *Inorg. Chem*, **23**, 2044-2046.
- Taylor, B.E., Wheeler, M.C. & Nordstrom, D.K. (1984):** Isotop composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation. *Nature* **308** (5), 538-541.
- Taylor, S.R. (1964):** Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust- a New Table. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol **28**, 1273-1285.
- Taylor, S.R. & McLennan, S.M (1985):** The continental crust: its composition and evolution. Blackwell, 312 pp.
- Ting, W, Rankin, A.H & Woolley, A.R (1994):** Petrogenetic significance of solid carbonate inclusions in apatite of the Sukulu carbonatite, Uganda. *Lithos*, **31**, 177-187.
- Todor, D.N. (1976):** Thermal analysis of minerals. Abacus Press Tunbridge Wells UK.
- Topp, S.E., Salbu, B., Roaldset, E. & Jorgensen, P; (1984):** Vertical distribution of trace elements in laterite soil (Surname). *Chem. Geol.* **47**, 159-174.
- Tuttles, O.F. & Gittins, J. (1966):** Carbonatites. John Wiley and Sons, New York. 591p.
- Ueda, T (1967):** Reexamination of the crystal structure of a monazite. *J. Japan Assoc. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* **58**, 170-179.

- Ungemach, H (1935):** Sur certains minéraux sulfatés du Chili. *Bull.Soc.Fr.Min*, 58, 97-221.
- Van Der Veen, A.H (1960):** The alteration of pyrochlore to fersmite in the Mbeya carbonatite. *Geologie en Mijnbouw*, 39, 512-515.
- Van Der Veen, A.H (1963):** A study of pyrochlore. *Verhand. Konink. Nederl. Geol. Mijnbouw Genoot*. 22.
- Van Wambeke, L (1964):** Géochimie minérale des carbonatites du Kaiserstuhl. EUR 1827. d, f, e .
- Van Wambeke, L (1965):** A study of some niobium-bearing minerals of the Lueshe carbonatite deposit (Kivu, Republic of Congo). Report of European Atomic Energy Community-Euratom. EUR 2110.e. 1-30
- Van Wambeke, L (1970):** The alteration processes of the complexe titano-niobo-tantalates and their consequences. *Neues Jahrb. Mineral. Abh* 112, 117-149.
- Van Wambeke, L (1977):** The Karonge rare earth deposits, Republic of Burundi, New mineralogical-geochemical data and origin of the linalization. *Mineralium Deposita* 12, 373-380.
- Van Wambeke, L (1978):** Kalipyrochlore, a new mineral of the pyrochlore group. *American Mineralogist* 63, 528-530.
- Viladkar, S.G. & Wimmenauer, W. (1986):** Mineralogy and geochemistry of the Newania carbonatite-fenite complex, Rajasthan, India. *Neues Jahrb. Mineral. Abh*. 156, 1-21.
- Vinogradov, A. P. (1962):** Average content of cemical elements in the chief types of the igneous rocks of the Earth crust. *geokhimia*, 7, 555-571.
- Vlasov, K.A (1966):** (ed) *Geochemistry of Rare Elements*, Vol. 1, p 383. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Wall, F., Williams, C.T & Woolley, A.R. (1993):** Applied mineralogy of pyrochlore and related minerals in the weathering zones of the niobium deposits of the Lueshe and Bingo carbonatites, Zaire. Fourth six monthly report. EC Contract N°: MA2M-CT90-0038. Unpublished.
- Wall, F. & Mariano, A.N. (1996):** Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centred on the Kangankunde Carbonatite, Malawi. in *Rare Earth Minerals: Chemistry, origin and ore deposits*. (A.P Jones, F. Wall & C.T Williams, ed ). London, 193-222.
- Wall, F , Williams, C.T , Woolley, A.R & Nasraoui, M (1996):** Pyrochlore from weathered carbonatite at Lueshe, Zaïre. *Mineralogical Magazine*, Vol. 60, 731-750.
- Walsh, J.N., Buckley, F. & Barker, J. (1981):** The simultaneous determination of the rare earth elements in rocks using inductively couple plasma source spectrometry. *Chem. Geol.*, 33, 141-153.
- Walter, A.V. (1991):** Caractérisation géochimique et minéralogique de l'altération de la carbonatite du complexe alcalin de Juquia (Brésil) - Comportement des terres rares dans les minéraux phosphatés. Thèse-Géochimie. Université Aix-Marseille III. 241p.
- Wang, Y.-R, Li, J.-T, Lu, J.-L & Fan, W.-L (1982):** Geochemical mechanism of Nb-Ta mineralization during the late stage of granite crystallisation. *Geochemistry (Beijing)*, 1, 175-185.
- Warne, S.St.J. (1987):** Applications of thermal analysis to carbonate mineralogy. *Thermochim Acta*, 110, 501-511.
- Warne, S.St.J. (1991):** Variable atmosphere thermal analysis - Methods, gaz atmospheres and applications to geoscience materials. In *Thermal Analysis in the Geosciences*. Werner Smykatz-Kloss Slade St.J.Warne (eds), 62-83.
- Watson, M.D & Snyman, C.P (1975):** The geology and the mineralogy of the fluorite deposits at the Buffalo fluor-spar mine on Buffelsfontein, 347KR, Naboomspruit District. *Trans. Geol. Soc.S Afr*, 78, 137-151.

- Weaver, B.L. & Tarney, J (1984):** Major and trace composition of the continental lithosphere. In *Structure and Evolution of the Continental Lithosphere*, (eds H.N.Pollack and V.R.Murthy), Phys. Chem. Earth, **15**, Pergamon Press, pp 39-68.
- Wedepohl, K.H (1969):** Tantalum. In *Handbook of geochemistry*. Springer, Berlin Heidelberg New York, **II: 73 B-G**.
- Welch, B.K, Soloulis, J & Fitzgerald, A.C.F (1975):** Mineral sand deposits of the Capel area, WA. *Economic Geology of Australia and Papua New Guinea, I: Metals*, Australasian Inst of Mining and Metallurgy Monogram, **Ser 5**, 1070-1088.
- White, W.B. (1974):** The carbonate Minerals. Ch. 12 in Farmer, V.C.(ed), *The infrared Spectra of Minerals*, Mineral. Soc. Monograph 4, 227-284.
- Willet, G.C., Duncan, R.K. & Rankin, R.A. (1989):** Geology and economic evaluation of the Mt Weld carbonatite, Laverton, Western Australia. In: *Kimberlite and related Rocks*. Geol. Soc. Aust., Spec. Publ N° **14**.
- Williams, C.T & Gieré, R. (1988):** Metasomatic zonation of REE in zirconolite from a marble skarn at the Bergell contact aureole (Switzerland/Italy). *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, **68**,133-140.
- Williams-Jones, A.E. & Wood, S.A. (1992):** A preliminary petrogenetic grid for REE fluorocarbonates and associated minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 725-738.
- Winkler, H.G.F. (1979):** *Petrogenesis of metamorphic rocks* (5th edition), 348p. Springer-Verlag, New York.
- Wood, S.A (1990a):** The aqueous geochemistry of rare-earth elements and yttrium 1. Review of available low-temperature data for inorganic complexes and the inorganic REE speciation of natural waters. *Chem. Geol.*, **82**, 159-186.
- Wood, S.A (1990b):** The aqueous geochemistry of rare-earth elements and yttrium 2. Theoretical predictions of speciation in hydrothermal solutions to 350°C at saturation water vapor pressure. *Chem. Geol.*, **89**, 99-125.
- Woolley, A.R & Vartiainen, H. (1974):** The age of the Sokli carbonatite complex, Finland, and some relationships of the North Atlantic alkaline igneous province. *Bulletin of the Geological Society of Finland*, **46**, 81-91.
- Woolley, A.R & Kempe, D.R (1989):** Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and element distribution. In *Carbonatites genesis and evolution*. (Ed) by Keith Bell 1989, 1-14.
- Wright, J., Schrader, H. & Holder, W.T. (1987):** Paleo-redox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 631-644.
- Wyllie, P.J. & Huang, W.L. (1975):** influence of mantle CO<sub>2</sub> in the generations of carbonatites and kimberlites. *Nature*, **257**, 297-299.
- Zhou, Z, Li Gongyuan, Sung Tongyun & Liu Yuguan (1980):** On the geological characteristics and the genesis of the dolomitic carbonatites at Bayan Obo, Inner Mongolia. *Geological Review* **26**, (1), 35-42.
- Zlobin, B.I. (1963):** A geochemical Investigation of the Alkaline Rocks of the Sandyk Massif and their genesis. Thesis, Inst. of Geochem. Anal.chem., Ac. Sc.USSR.



